DER

ALLGEMEINEN CHEMIE

VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

IN ZWEI BÄNDEN

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

ZWEITEN BANDES ZWEITER TEIL:

VERWANDTSCHAFTSLEHRE

ERSTER TEIL

MIT [illegible] TEXTFIGUREN

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in **Leipzig.**

Böttger, Wilhelm, **Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen.** Mit 10 Figuren, 3 Tabellen und einer Spektraltafel. gr. 8. 1902. In Leinen gebunden M. 7.—.

Bredig, Georg, **Anorganische Fermente.** Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften. Kontaktchemische Studie. Mit 6 Figuren im Text. gr. 8. 1901. M. 3.—.

Cohen, Ernst, **Jacobus Henricus van't Hoff.** Mit einem Porträt von J. H. van't Hoff in Heliogravüre und einer Bibliographie. gr. 8. 1899. M. 1.60.

Cohen, Ernst, **Vorträge für Ärzte über Physikalische Chemie.** Mit 49 Figuren im Text. gr. 8. 1901. M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

Cohen, Ernst, **Studien zur chemischen Dynamik** nach J. H. van't Hoff's Études de dynamique chimique. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff und 49 Figuren im Text. gr. 8. 1896. M. 6.—.

Dannemann, Friedrich, **Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften,** zugleich eine Einführung in das Studium der naturwissenschaftlichen Litteratur. 2 Bände.

I. Band: Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten. Zweite vermehrte Auflage. Mit 44 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. gr. 8. 1902. M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

II. Band: Die Entwicklung der Naturwissenschaften. Mit 76 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. gr. 8. 1898. M. 9.—; in Leinen geb. M. 10.50.

Deventer, Ch. M. van, **Physikalische Chemie für Anfänger.** Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff. Zweite Auflage, besorgt von Ernst Cohen. kl. 8. 1901. In Leinen geb. M. [illegible].—.

Roozeboom, H. [illegible] Bakhuis, **Die Bedeutung der Phasenlehre.** Vortrag, gehalten in [illegible] Naturforscher und Ärzte zu Aachen, [illegible] im Text. gr. 8. 1900. M. —.80.

[illegible] tikum. I. Teil: Analytische [illegible] Figuren im Text. 8. 1902. In Leinen geb. M. 10.—

[illegible] ungen behandelnd, erscheint [illegible]

LEHRBUCH

DER

ЈGEMEINEN CHEMIE

VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

IN ZWEI BÄNDEN

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

WEITEN BANDES ZWEITER TEIL:

VERWANDTSCHAFTSLEHRE

ERSTER TEIL

MIT 389 TEXTFIGUREN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1896—1902.

VERWANDTSCHAFTSLEHRE

ERSTER TEIL

VON

DR. WILH. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 389 TEXTFIGUREN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1896—1902.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Mit dem vorliegenden zweiten Teile der Neubearbeitung des zweiten Bandes des Lehrbuches der allgemeinen Chemie ist die Gesamtheit der hier zu behandelnden Gegenstände noch nicht erschöpft. Er enthält zunächst die chemische Kinetik und von der Gleichgewichtslehre die regulären Gleichgewichte erster, zweiter und dritter Ordnung; in das Gebiet höherer Ordnungen ist die Wissenschaft noch nicht vorgedrungen. Noch nicht behandelt sind hier die besonderen Fälle des chemischen Gleichgewichts, wie sie bei den festen Lösungen, den isomorphen Gemischen und den enantiomorphen Krystallen auftreten; ebenso fehlt noch das sehr ausgedehnte Gebiet der elektrochemischen Gleichgewichte. Für diese Gegenstände ist ein dritter Teil des zweiten Bandes vorgesehen, welcher ausserdem eine Darlegung unserer Kenntnisse über Katalyse, sowie eine Zusammenstellung der Einzelergebnisse in der speziellen chemischen Mechanik (Sammlung von Dissociations- und Gleichgewichtskonstanten, spezielle kinetische Studien u. s. w.) enthalten soll. Ein Nachtrag, in welchem die während des Erscheinens der zweiten Auflage veröffentlichten Arbeiten sich systematisch zusammengestellt finden, wird das Werk abschliessen.

Die Bearbeitung des vorliegenden Bandes hat sich über eine längere Zeit hingezogen, als dem Verfasser lieb und dem Werke gut war, denn die erste Lieferung wurde 1896, die letzte 1902 ausgegeben. Hierdurch ist bei der regen Entwicklung des Gebietes, die zuweilen unmittelbaren Anschluss an den Inhalt einzelner Lieferungen genommen hat, manches in den früheren Teilen bereits ergänzungsbedürftig geworden. Ich habe den Mangel an Einheit, welcher durch diese zeitliche Aus-

dehnung entstanden ist, für weniger unerwünscht gehalten, als den Mangel an Einheit in Methode und Stil, welcher eingetreten wäre, wenn ich einzelne Kapitel durch Mitarbeiter hätte herstellen lassen. Zwar darf ich nicht behaupten, dass ich nicht beim Verzicht auf alle andere Zwischenarbeit den Band erheblich früher hätte beenden können; doch habe ich in der That die Anstrengung beim Abfassen dieses Werkes stärker empfunden als bei irgend welchen anderen Büchern.

In den thatsächlich sehr grossen Schwierigkeiten einer derartigen Aufgabe, die Leitlinien eines in lebhaftester Entwicklung und Bewegung befindlichen Wissensgebietes aufzufassen und zu ziehen, bitte ich auch eine Entschuldigung für die Unvollständigkeiten und Unzulänglichkeiten zu sehen, welche genauere Kenner einzelner Gebiete zweifellos finden und empfinden werden. Auch hier habe ich einen Ausgleich zwischen verschiedenen entgegengesetzten Forderungen suchen müssen, und man kann nahezu sicher sein, dass die Mittellinie, welche der Eine für die zweckmässigste hält, vom Andern ganz woandershin gewünscht wird. Hier muss ich darauf hoffen, dass die Nachsicht meiner Leser, die mir bisher in so hohem Masse zu teil geworden ist, auch diese Probe überdauert.

Die Herren Bredig, Luther, Böttger und Brauer, welche mir höchst wertvolle Mitarbeit beim Lesen der Probebogen gewährt haben, bitte ich auch hier meinen herzlichen Dank empfangen zu wollen. Herrn Brauer verdanke ich ausserdem die Herstellung zahlreicher Figuren, insbesondere der verwickelten Zeichnungen, welche die Ableitung der ternären Gleichgewichte aus den geometrischen Eigenschaften der ζ-Fläche betreffen.

Leipzig, Mai 1902.

W. Ostwald.

Inhalt.

Erstes Buch. Geschichte der Verwandtschaftslehre.

Zweites Buch. Chemische Dynamik.

Erstes Buch.

Geschichte der Verwandtschaftslehre.

Erstes Kapitel. Geschichte der chemischen Theorien.

1. **Die Affinität.** Die Beziehungen, welche zwischen den verschiedenen Eigenschaften desselben Stoffes, und zwischen den entsprechenden Eigenschaften verschiedener Stoffe bestehen, und deren Inbegriff die Stöchiometrie bildet, setzen diese Stoffe als fertig gebildet voraus. Die Stoffe sind aber nichts unveränderlich Gegebenes; sie entstehen und verwandeln sich in mannigfaltigster Weise. Die Erforschung der Vorgänge, welche diese Verwandlung bedingen und begleiten, ist die Aufgabe der Verwandtschaftslehre. Während also die Stöchiometrie die wissenschaftliche Kenntnis des in der chemischen Welt Gewordenen zur Aufgabe hat, befasst sich die Verwandtschaftslehre mit der Erforschung des Werdens.

Man bezeichnet die angenommene Ursache der chemischen Vorgänge mit dem Namen chemische Verwandtschaft oder dem gleichbedeutenden Affinität. Diese Bezeichnung ist einer der vielen Reste, welche die antike Naturphilosophie in unserer Wissenschaft hinterlassen hat. Sie ist der Ausdruck der auf Hippokrates zurückgeführten Anschauung, dass den Stoffen, damit sie sich vereinigen können, etwas gemeinsam sein müsse [1]). Sie müssen dazu einen gemeinsamen Ursprung haben, also gleichsam verwandt sein, und die eintretende Verbindung hat ihre Ursache in der Verbindung von Gleichem mit Gleichem.

Eine andere Idee über dieselbe Erscheinung ist von Empedokles geltend gemacht worden. Er dachte sich alle Stoffe aus kleinsten Teilchen, Atomen, gebildet, welche je nach ihrer Natur zu einander Liebe oder Hass haben und sich demgemäss entweder anziehen und vereinigen, tossen und zerstreuen.

d. Chemie. II, 286.

Während von den Hippokratischen Anschauungen nur der Name übrig geblieben ist, nähern sich die gegenwärtigen Hypothesen über die Ursache der chemischen Vorgänge viel mehr den Ideen des Empedokles. Für die positive Entwicklung der Wissenschaft sind beide ohne Belang geblieben.

2. **Die Elemente.** Nach dem Untergange der klassischen Kultur übernahmen die Araber die Vermittelung ihrer Reste an die aufblühenden Kulturvölker Europas. Das ganze Mittelalter schöpfte seine wissenschaftlichen Ideen aus jenen Resten und erwarb sich im Kommentieren und Interpretieren derselben die Schulung des Geistes, welche die Vorbedingung für eine selbständige Bethätigung auf dem Felde der freien Forschung war. Während dabei die empirische Kenntnis chemischer Thatsachen durch die unausgesetzten Bemühungen der Alchemisten, sowie durch den Fortschritt der Medizin und der Technik sich erheblich erweiterte, blieben die theoretischen Anschauungen auf dem alten Boden.

Die Ideen über den Gehalt eines gleichen Prinzips oder Elements in den ähnlichen Stoffen hatte anfangs die von Aristoteles geprägte Form der vier Kombinationen der vier „Grundeigenschaften", in den Repräsentanten Feuer, Luft, Wasser und Erde. Von den arabischen Alchemisten wurden diese Repräsentanten als unzulänglich aufgegeben und in engerem Anschluss an ihre Erfahrungen, aber unter Aufgabe der systematischen Wechselbeziehung durch die Grundstoffe Schwefel, Quecksilber, Salz ersetzt. Es ist noch immer derselbe Gedanke, dass jeder chemisch definierte Stoff nicht ein Individuum für sich sei, sondern aus indifferenter Materie, behaftet mit bestimmten Eigenschaften infolge eines bestimmten Gehalts an den erwähnten Prinzipien bestehe. Die Metalle verdanken ihren Glanz und ihre Schmelzbarkeit dem „Quecksilber", die brennbaren Stoffe ihre Brennbarkeit dem „Schwefel", die löslichen und auf den Geschmack wirkenden diese Eigenschaften dem „Salz", das sie enthalten. Dabei wurden diese Prinzipien als von den ebenso genannten Stoffen ganz verschieden angesehen und Warnungen gegen die Verwechselung von „philosophischem" Quecksilber oder Schwefel mit den „gemeinen" Stoffen gleichen Namens werden beständig ausgesprochen. Von diesen Anschauungen aus sind die Bestrebungen der Alchemisten vollkommen verständlich.

Indessen verbreitete sich durch die Ausdehnung des empirischen Wissens allmählich die Ansicht vor, dass die meisten Stoffe aus anderen Stoffen von verschiedener Art zusammengesetzt seien. Basilius Valentinus schrieb seine Monographie der Antimonderivate, in welcher er eine grosse Anzahl Abkömmlinge aus demselben Ausgangsmaterial

kennen lehrte, aus denen sich wieder Antimon rückwärts erhalten liess. Die Elemente entkleideten sich zunehmend ihres abstrakten Charakters und nahmen einen konkreten an; sie wurden aus Eigenschaften und Zuständen der Materie allmählich selbst Materie. Der Umwandlungsvorgang hat bis zur Mitte unseres Jahrhunderts gedauert. Bei Lavoisier beginnt die Reihe der Elemente noch mit Wärme, Licht, Elektrizität, um sich mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w. fortzusetzen, und in der 1852 erschienenen fünften Auflage des Gmelinschen Handbuches ist der Chemie der wägbaren Stoffe eine „Chemie der unwägbaren Stoffe" vorausgeschickt. Dieser Entwicklungsprozess wurde erst durch die Aufstellung und Durchführung des Energiebegriffes abgeschlossen.

3. **Die atomistische Hypothese.** Von der Anschauung über die Beschaffenheit der Elemente hängt die über die Ursache der chemischen Vorgänge ab. So lange die Umwandlungen der Stoffe als Abänderungen der Eigenschaften der Grundmaterie angesehen wurden, war der Begriff der chemischen Verbindung sehr beschränkt. Nur die jetzt unter die Kategorie der Lösungen und Gemenge fallenden zusammengesetzten Stoffe, die man unter den Augen entstehen und sich wieder in die Bestandteile trennen sah, wurden als Verbindungen angesehen, und für diese gilt der Ausspruch des Hippokrates, dass die Stoffe ähnlich oder verwandt sein müssen, damit sie sich verbinden, wie Wein mit Wasser oder wie Silber mit Gold.

Ganz entgegengesetzt war der Standpunkt der Atomistiker. Nach diesen bestanden alle Stoffe aus Atomen von verschiedener Grösse, Anordnung und Geschwindigkeit. Es musste eine Ursache geben, welche sie zusammenhielt, und welche von Empedokles unter dem Bilde von Liebe und Hass dargestellt wurde. Durch deren Wirkung lagerten sich die Atome um, erhielten andere Richtungen und Geschwindigkeiten, und so entstanden die verschiedenen Stoffe.

Diese antike Atomtheorie hat mit der unserigen wenig zu thun. Das griechische Denken war vorwiegend idealistisch; es kümmerte den Philosophen meist wenig, sein System an einem umfänglichen Thatsachenmaterial zu erweisen, sondern seine erste Sorge war, es mit sich selbst in Übereinstimmung zu halten. Doch muss wohl betont werden, dass wenn im Altertum etwas an die heutige Methode erinnerndes vorhanden ist, dieses sich bei der Richtung des Denkens vertreten findet, welche durch die Namen Demokrit, Epicur und Lucrez bezeichnet wird, [illegible] welcher auch die atomistische Anschauung die herrschende war. [illegible] jede Möglichkeit, andere als systematische Gründe [illegible] Anschauungsweise zur Geltung zu bringen, und

es gab kein Gebiet, auf welchem ihre Wahrscheinlichkeit oder Nützlichkeit bewiesen werden konnte. Diese antike Eigentümlichkeit kommt auch noch vielen heute gebräuchlichen Hypothesen zu. Auch in den Kreisen der Chemiker begnügt man sich gern mit dem Nachweis, dass ein bestimmter Thatbestand durch irgend ein hypothetisches Bild einigermassen veranschaulicht wird, ohne sich zu fragen, ob dieses Bild in irgend einer Beziehung mehr lehrt, als schon vorher in jenem Thatbestand gegeben war, und ob es somit der Mühe wert war, ein solches Bild aufzusuchen und aufzustellen.

4. **Die Corpuscularhypothese.** Die Einwirkung der durch Galilei begründeten exakten, durch stete Beziehung auf Beobachtung und Versuch vor der dauernden Festsetzung willkürlicher Konstruktionen geschützten Methode auf die Chemie ist nur langsam erfolgt. Die atomistische Hypothese hatte von jeher unter den hervorragendsten Chemikern Vertreter gehabt. Als die Anschauungen von den elementaren Bestandteilen der Stoffe bestimmtere Gestalt gewannen, da erhielt es auch einen verständigeren Sinn, im Licht der Atomhypothese die zusammengesetzten Stoffe als aus den Atomen der einfachen durch Aneinanderfügung entstanden zu denken. Die Ursache des Zusammenhaltes wurde im Anschluss an die eben zur Entwicklung gelangte Mechanik möglichst mechanisch gedacht.

Die Atomhypothese von Gassendi schliesst sich noch in vielen Stücken der antiken an; um der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen aber folgen zu können, machte sich bald das Bedürfnis speziellerer Hypothesen geltend. So entstand die Corpuscularhypothese Borellis, in welcher der Versuch gemacht wurde, die Ursache der Eigenschaften der Stoffe in die Beschaffenheit der Atome, ihre Form und ihre Organe zurückzuverlegen[1]. So sollte die Luft aus cylindrischen, verästelten oder blattförmigen Teilchen bestehen, die Wasserteilchen sollten von biegsamen, haarförmigen Werkzeugen umgeben sein, die durch ihr Anklammern das Benetzen und die Kapillarerscheinungen verursachen. Der Hauptvertreter dieser Idee in der Chemie ist N. Lemery, dessen Erklärungen chemischer Erscheinungen völlig den gleichen mechanistischen Charakter haben, wie die physikalischen Borellis. Die Vorgänge bei der Auflösung des Goldes durch Königswasser schildert Lemery[2] beispielsweise folgendermassen:

„Die Lösung des Goldes ist eine Suspension, welche die Spitzen des Königswassers mit den Teilchen dieses Metalles im Phlegma bilden. Denn

[1] K. Lasswitz in Pogg. 153, 373. 1874.
[2] Cours de chymie, 11. Aufl., Leyden 1716. S. 94.

es genügt nicht, dass das Königswasser das Gold in feine Teilchen teilt, es ist ausserdem erforderlich, dass seine Spitzen sie wie Schwimmer tragen, da sie sonst als Pulver auf den Boden fallen würden, so fein sie sind.

„Man hat eingewendet, dass die Goldteilchen auf den Grund des Gefässes fallen müssten, da sie mit den Spitzen des Königswassers verbunden und dadurch schwerer als früher geworden sind: denn die Vereinigung zweier Körper macht ein grösseres Gewicht, als wenn die Körper einzeln vorhanden sind.

„Ich antworte, dass man sich die Teilchen des Goldes an den Spitzen der Säure im Phlegma aufgehängt denken muss, ebenso, wie man sehr gut einsehen kann, dass ein Stück Metall, das an einem Stocke oder einem Brette befestigt ist, im Wasser schwimmen kann; denn obwohl das kleine Stück Metall auf den Boden fallen würde, wenn es allein wäre, so schwimmt es, wenn es am Holze befestigt ist; die Spitzen der Säure sind im Vergleiche zum Golde sehr leichte Körper, und haben ausserdem viel ausgedehntere Flächen, und deshalb okkupieren sie mehr Phlegma, halten so das Gold und machen es schwimmen.

„Um das Gold zu fällen, bedient man sich des Weinsteinöls (Kaliumcarbonats) oder des Salmiakgeistes, weil beide Flüssigkeiten ein alkalisches Salz enthalten; daher müssen sie, mit einer Säure gemischt, aufbrausen. Bei diesem Aufbrausen werden nun die Spitzen des Königswassers, welche die Goldteilchen schwimmend erhielten, geschwächt; und da nun die kleinen Goldkörperchen nicht mehr gehalten werden, so fallen sie ab und fallen durch ihr eigenes Gewicht auf den Boden. Man muss die fällende Flüssigkeit in die Goldlösung giessen, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, was das Anzeichen dafür ist, dass alle Spitzen des Königswassers abgebrochen sind, und dass alle Goldteilchen befreit und im Stande sind, zu Boden zu fallen."

Mit dieser Erklärung ist Lemery indessen selbst nicht ganz zufrieden, da sie ihm keine Auskunft darüber giebt, warum das Königswasser das Gold verlässt, um sich mit dem Alkali zu verbinden. Er erkennt die grosse Schwierigkeit der Aufgabe an, gedenkt sie aber folgendermassen zu lösen:

„Ich nehme an, dass, wenn das Königswasser auf das Gold gewirkt und es gelöst hat, die Spitzen, welche seine Stärke machten, sich in den [illegible] des Goldes festgebohrt haben. Da diese kleinen Körperchen [illegible] t, und deshalb sehr schwer zu durchdringen sind, so sind [illegible] berflächlich eingedrungen, wenn auch genügend, um [illegible] ldes zu halten, und ihr Niederfallen zu verhindern;

daher rührt es, dass wenn man soviel weiteres Gold hinzusetzt, als man will, kein Gran mehr aufgelöst wird, falls jede Spitze so viel aufgenommen hat, als sie halten kann; auch macht diese Suspension die Goldteilchen unsichtbar; fügt man aber einen Körper hinzu, welcher durch seine Gestalt und Bewegung die Säure so stossen und erschüttern kann, dass die Goldteilchen abgebrochen werden, so werden sie frei und fallen durch ihr Eigengewicht nieder. Dies macht nach meiner Meinung das Weinsteinöl und das flüchtige Alkali. Diese sind mit sehr aktiven Salzen erfüllt, welche die ruhenden Körper, die sie finden, erschüttern, und sie vermöge der Schnelligkeit ihrer Bewegungen dermassen schütteln, dass sie die Spitzen abbrechen, an denen das Gold aufgespiesst war. Diese vom Golde befreiten Spitzen sind noch scharf genug, und es bleibt ihnen noch genug Bewegung, um mit Heftigkeit in die Teile des alkalischen Salzes einzudringen und sie zu entfernen, da dies viel auflöslicher ist, als das Gold, woher das Aufbrausen rührt, welches alsbald eintritt, sowie man diese Geister in die Lösung giesst.

„Sind die Spitzen abgebrochen, so muss zweierlei geschehen. Das eine ist, dass das nachbleibende Königswasser unfähig werden muss, Gold aufzulösen, weil es nicht hineindringen kann. Das andere, dass das niederfallende Pulver etwas von dem Lösungsmittel enthalten muss, da die schärfsten Teile der Spitzen darin geblieben sind. Der Versuch beweist, dass das eine wie das andere stattfindet.“

Gewiss eine „überraschende Bestätigung“ der Hypothese!

An einer anderen Stelle beschäftigt sich Lemery mit der Frage, warum das Königswasser zwar Gold, aber kein Silber auflöst, während die Salpetersäure, die ein Bestandteil desselben ist, sich umgekehrt verhält (S. 463). Nach der Erwähnung einiger Ansichten, die er für falsch hält, fährt er fort:

„Durch derartige Betrachtungen kann man daher nicht die Erscheinung erklären; ich halte es für wahrscheinlicher, dass das Königswasser deshalb Silber nicht auflöst, weil die Spitzen der Salpetersäure durch die Zufügung des Salzes verdickt sind, und deshalb über die Poren des Silbers hinweggleiten und nicht in sie eindringen können wegen des Missverhältnisses der Gestalten; während sie in die grösseren Poren des Goldes eintreten und dort ihre Stösse ausüben können. Dass umgekehrt der Salpetergeist Silber auflöst, rührt daher, dass seine Spitzen fein genug sind, und angemessen, um in die kleinen Poren dieses Metalls einzudringen und durch ihre Bewegung die Teilchen loszumachen. Diese Spitzen können auch in die grösseren Poren des Goldes eindringen, da sie aber zu schmal und zu biegsam sind, um auf diesen Körper zu

wirken, bedarf man stärkerer und schneidenderer Messer, welche die Poren mehr ausfüllen und die Kraft haben, es zu zerteilen.

„Ich sehe voraus, dass man mir einwerfen wird, dass das Gold schwerer ist als das Silber, und deshalb kleinere Poren haben muss, da die Schwere der Körper nur in der Nähe der Teilchen ihren Grund haben kann; doch ist es leicht, diese Schwierigkeit zu heben. Betrachtet man beide Metalle mit einem guten Mikroskop, so sieht man, dass die Poren des Goldes viel grösser sind, als die des Silbers, dass sie aber viel weniger sind, und dieser Umstand erklärt sehr gut, warum das Gold schwerer ist als das Silber . . .

„Andere haben das Gegenteil dieser Erklärung versucht, und haben geschrieben, dass die Löslichkeit des Goldes und die Unlöslichkeit des Silbers im Königswasser daher rührt, dass die dicken Spitzen des Salpetergeistes durch die Mischung mit dem Salmiak[1]) zugespitzt worden sind, wodurch sie geeigneter gemacht worden sind, in die kleinen Poren des Goldes einzudringen, während ihre Feinheit ihnen weder die Stärke, noch die Bewegung gelassen hat, um die Teile des Silbers zu trennen, dessen Poren viel grösser sind.

„Diese Betrachtung stimmt aber nicht wohl mit der Erfahrung überein: denn welcher Grund lässt sich dafür anführen, dass die Salpeterspitzen dadurch feiner geworden sind, dass sie zwischen die Teilchen des Salmiaks eingedrungen sind und sie geteilt haben? Wo findet man Beispiele, dass nach einem beträchtlichen Aufbrausen der beiden einzelnen Salze die Acidität spitzer geworden wäre, als vorher? Dies kann nicht erwiesen werden; im Gegenteil weiss jedermann, dass niemals ein Aufbrausen stattfindet, ohne dass die Säure teilweise gebrochen und abgestumpft würde. Schliesslich verlangt diese Betrachtung, dass der Salpetergeist seine feinsten Spitzen abgebrochen haben muss, indem er mit Heftigkeit gegen den Salmiak stiess, um ihn zu teilen, da sich auch im Salmiak alkalische Salze befinden, deren Eigenschaft es ist, die Säuren zu zerstören. Ich könnte hinzufügen, dass die Vereinigung des Salzes mit dem Salpetergeiste dessen Spitzen notwendig gröber machen muss, und dass die Krystalle, die aus dem Königswasser entstehen, eine weniger spitze Gestalt haben als die, welche aus dem Scheidewasser erhalten werden; doch ist das, was ich gesagt habe, so wahrscheinlich und so leicht zu begreifen, sowie man darüber nachdenkt, dass ich [illegible] würde, den Leser unnütz zu amüsiren, wenn ich weitere Be[illegible]lte."

[1]) [illegible]de damals nicht aus Salpeter- und Salzsäure, sondern aus [illegible]reitet.

Mit einem ganz modernen kritischen Bewusstsein beurteilt der Zeitgenosse Robert Boyle diese Hypothesen, die er nicht höher stellt, als sie verdienen. Ihm ist die Hypothese ein wissenschaftliches Hilfsmittel, auf welches die Kategorieen zweckmässig und unzweckmässig anzuwenden sind, nicht aber das letzte Ergebnis der Naturforschung, das den Anspruch erhebt, als Wahrheit zu gelten. Dem entsprechend steht uns seine Art, die Erfahrung in den Vordergrund zu stellen, und die Hypothesen nur insofern zu entwickeln, als sie an der Erfahrung geprüft werden können, viel näher, als die scheinbar alles erklärenden Hypothesen seiner Zeitgenossen, die infolge ihrer Beschaffenheit der weiteren Forschung sich eher hinderlich als förderlich erwiesen.

5. **Die Anziehungshypothesen.** Die Unzulänglichkeit der Corpuscularhypothese wurde von Newton dargelegt, indem er zeigte, dass die zu erklärenden Erscheinungen nur eben den Atomen statt den aus ihnen gebildeten Stoffen zugeschrieben waren. Biegsame Atome wurden angenommen um die Biegsamkeit, und anhaftende, um die Benetzung zu erklären. Er führte deshalb in die Molekularwelt die Idee der Anziehung durch den Raum ein, welche er in der Sternenwelt so grossartig durchgeführt hatte.

Es ist vor einiger Zeit die Frage lebhaft erörtert worden, ob Newton eine Fernewirkung durch den Raum für möglich gehalten hat; man hat die Frage meist auf Grundlage einer in späterem Alter gethanen brieflichen Äusserung verneint. Indessen dürfte doch wahrscheinlich sein, dass Newtons Meinung über diesen Gegenstand gewechselt hat, und dass er in der ersten Hälfte seines Lebens, so lange er sich noch mit naturwissenschaftlichen und mathematischen Problemen beschäftigte, in der Idee der Fernewirkung keine Absurdität gesehen hat. Denn er wendet diese Idee rückhaltlos für die Erklärung einer ganzen Reihe chemischer und physikalischer Erscheinungen an[1]): „Ist das Zerfliessen des Weinsteinsalzes nicht durch eine Attraktion zwischen den salinischen Partikeln und den Wasserdämpfen der Atmosphäre hervorgebracht? Warum zerfliesst das gemeine Salz, der Salpeter und Vitriol nicht, wenn nicht deshalb, weil ihnen eine solche Attraktion abgeht?“ „Haben nicht die kleinsten Teilchen der Körper gewisse Fähigkeiten und Kräfte, durch den leeren Raum hindurch zu wirken, nicht nur auf die Strahlen des Lichts, sondern auch aufeinander, und so die meisten Erscheinungen der Natur hervorzubringen?“ Und endlich: „Ich

---

[1]) Vgl. Kopp, Gesch. d. Chemie II, 310 und Lasswitz, Pogg. **153**, 385. Die angezogenen Stellen stehen in Optics, 241 und 252.

möchte aus der Kohäsion der Körper schliessen, dass sich die Teilchen derselben mit einer Kraft anziehen, welche in der Berührung selbst sehr gross ist, in geringer Entfernung verschiedene chemische Erscheinungen zur Folge hat, auf weitere Entfernungen jedoch keine merkliche Wirkung ausübt."

Die Ideen Newtons haben einen grossen Einfluss auf die weitere Entwicklung der chemischen Hypothesen geübt, indem diese fortan fast ausnahmelos auf die Annahme fernewirkender Atome begründet blieben. Diesem Grundgedanken und der von Newton alsbald gezogenen Schlussfolgerung gegenüber, dass die chemische Anziehung nie einseitig erfolgen könne, sondern eine Wechselwirkung sei, fällt es wenig ins Gewicht, dass spätere Autoren von Newton insofern abweichen, als sie für die chemische Anziehung, sowie für die Kohäsion keine besondere Kraft, sondern dieselbe allgemeine Gravitation annahmen, welche auch die Himmelsbewegungen bestimmt. Während Newton die besondere Wirkungsweise der chemischen und Kohäsionskräfte auf eine schnellere Abnahme mit der Entfernung, als proportional dem Quadrate derselben, zurückführen wollte, schrieben Buffon und nach ihm Bergmann und Berthollet jene dem Einfluss der Form der kleinsten Teilchen zu.

Wenn aber auch die chemischen Hypothesen der Folgezeit sämtlich von der Newtonschen Idee beeinflusst sind, so hat diese doch mit der Entwicklung der Wissenschaft als solcher wenig zu thun gehabt, da die Lösung ihrer Probleme von jener Annahme nicht berührt wurde. Ernstliche Versuche, aus jener Annahme bestimmte, auf chemische Vorgänge bezügliche Folgerungen abzuleiten, sind kaum gemacht worden, und wo sie gemacht worden sind, sind sie fehlgeschlagen. Nichtsdestoweniger erfreut sich die Annahme von Fernkräften zwischen den Atomen als Ursachen der chemischen Vorgänge bis auf den heutigen Tag einer fast unbedingten Verehrung, und ihre gänzliche wissenschaftliche Unfruchtbarkeit kommt nur wenigen ins Bewusstsein, da sie eben nicht für eine willkürliche Annahme, sondern für eine unzweifelhafte Wahrheit gehalten wird.

6. **Buffons Meinung und ihre Begründung.** Die eben erwähnten Äusserungen Buffons[1]), die so viel Anerkennung gefunden haben, lauten: „Die Verwandtschaftsgesetze, nach welchen die Bestandteile der verschiedenen Massen des Mineralreiches sich von einander trennen, um sich unter einander zu vereinigen und neue Materien zu bilden, sind

[1]) Cit. nach Guyton Morveau, Allg. Grundsätze der Affinität, deutsch von D. J. Veit, herausgeg. von S. F. Hermbstädt, Berlin 1794. S. 82.

die nämlichen allgemeinen Gesetze, nach welchen alle himmlischen Körper auf einander wirken. Sie richten sich gleichfalls nach den Massen und den Entfernungen. Ein Kügelchen von Wasser, Sand oder Metall wirkt auf ein anderes Kügelchen wie die Erdkugel auf den Mond; und wenn man bis auf die neueste Zeit die Gesetze der Verwandtschaft als verschieden von den Gesetzen der Schwere betrachtet hat, so muss man sie nicht recht verstanden, nicht auf die ersten Grundsätze zurückgeführt, man muss den Gegenstand nicht in seiner ganzen Ausdehnung umfasst haben. Die Gestalt, welche bei der Wirkung der himmlischen Körper auf einander wegen ihres grossen Abstandes von einander für nichts gerechnet wird, macht bei einem kleinen, oder bei gar keinem Abstande alles aus. Wenn der Mond und die Erde, statt ihrer Kugelgestalt, abgestumpften Cylindern glichen, deren Durchmesser den Durchmessern der Kugeln gleich wären, so würde das Gesetz ihrer gegenseitigen Wirkung durch die veränderte Gestalt nicht merklich leiden, weil die Entfernung aller Teilchen der Erde von denen des Mondes nur eine geringe Änderung erlitten hätte. Wären aber diese Weltkörper sehr ausgedehnte und nahe Cylinder, so würde das Gesetz ihrer gegenseitigen Wirkung sehr abgeändert erscheinen, weil die Entfernung der Teile eines jeden Körpers von einander und von den Teilen des anderen ein neues Verhältnis erhielte. Sobald also ausser der Entfernung auch noch die Gestalt ein Moment der Berechnung werden muss, scheint das Gesetz abzuweichen, obwohl es im Grunde das nämliche bleibt.

„Von diesem Grundsatze geleitet, kann der menschliche Geist noch einen Fortschritt wagen und in das Innere der Natur tiefer eindringen. Das Wasser, die Luft, die Erde, alle gleichartigen Körper sind unzweifelhaft aus einander ähnlichen Elementarteilchen von unbekannter Form zusammengesetzt. Die Gelehrten künftiger Jahrhunderte werden sich durch die Berechnung hier ein neues Feld von Kenntnissen eröffnen, und vielleicht die Gestalt der Elemente bestimmen können. Sie werden von dem festgesetzten Prinzip ausgehen und zur Grundlage annehmen, dass die Materie sich im umgekehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernungen anzieht und dass dieses allgemeine Gesetz nur vermöge der Gestalt der Bestandteile jeder Substanz, welche zur Bestimmung der Entfernungen das ihre beiträgt, in den besonderen Anziehungen abzuweichen scheint. Wenn man durch wiederholte Versuche zur Kenntnis des Attraktionsgesetzes einer besonderen Substanz gelangt sein wird, so wird man auch durch Berechnung die Gestalt ihrer Bestandteile finden. Man habe z. B. durch die Erfahrung eingesehen, dass das Quecksilber

auf einer vollkommen polierten Fläche sich immer im umgekehrten Verhältnisse des Würfels der Entfernungen anzieht, so wird man durch Hypothesen, durch Annäherungen und Berechnungen suchen müssen, welche Figur mit diesen Erscheinungen am meisten übereinkommt, und diese Figur kann man den Bestandteilen des Quecksilbers mit Recht beimessen[1]). Fände man durch Versuche, dass dieses Metall sich im umgekehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernungen anzieht, so wäre erwiesen, dass seine Bestandteile die Kugelgestalt haben, weil die Kugel die einzige Figur ist, die dieses Gesetz will, und Kugeln in jeder Entfernung immer das nämliche Attraktionsgesetz beibehalten.

„Newton hat wohl schon vermutet, dass die chemischen Verwandtschaften, welche nichts anderes sind, als die besonderen Anziehungen, von denen hier die Rede ist, nach Gesetzen vor sich gehen, welche den Gesetzen der Schwere sehr ähnlich sind; aber er scheint nicht eingesehen zu haben, dass die besonderen Gesetze bloss Modifikationen des allgemeinen Gesetzes sind, und von diesem nur insofern verschieden erscheinen, als bei einer sehr kleinen Entfernung die Gestalt der einander anziehenden Atome eben so viel und noch mehr zur Gestaltung des Gesetzes beiträgt, indem die Figur alsdann auf die Bestimmung des Abstandes einen grossen Einfluss ausübt."

Ich habe diese geschichtlich vielgenannte Stelle mitgeteilt, weil sie gleichfalls charakteristisch für die Art der Hypothesenbildung auf diesem Gebiete ist. Buffon, der offenbar von der Mathematik nur wenig verstand, nahm vermutlich auf die Autorität Newtons hin an, dass durch das einfache Anziehungsgesetz die chemischen Erscheinungen nicht darstellbar seien. Indem es ihm nun einfiel, dass eine weitere Mannigfaltigkeit durch die Annahme eines Einflusses der Gestalt der sich anziehenden Teilchen zu erzielen sei, hielt er sich alsbald überzeugt, dass diese möglicherweise brauchbare Erklärung auch gleich die richtige sein müsse. Von einem Nachweise, dass erstens dieser Gedanke wirklich das leistet, was von ihm verlangt wird, und dass zweitens diese Auffassung die einzig mögliche ist (welche beide Forderungen doch erfüllt sein müssten, wenn dem Gedanken wirklich die zugeschriebene Bedeutung zukommen soll), ist gar nicht die Rede, und die ganze Idee schwebt völlig in der Luft. Es kann leider nicht verhehlt werden, dass diese Art der Hypothesenbildung in der Chemie, und auch in den benachbarten Wissenschaften,

...legung zeigt, wie wenig Buffon von der Sache verstand, in welcher
...n unternahm; das Auftreten eines derartigen Anziehungs-
...stalt der sich anziehenden Körper über relativ endliche

typisch geworden ist. Bis auf den heutigen Tag werden Einfälle, vermöge deren gewisse Thatsachen möglicherweise dargestellt werden könnten, wenn man die entsprechenden Rechnungen durchführen wollte oder könnte, als beachtenswerte Gedanken verkündigt, und treten mit dem Anspruche auf, als Fortschritte der Wissenschaft zu gelten. So unweigerlich derartige Versuche früher oder später der wohlverdienten Vergessenheit anheimfallen, so unwiderstehlich wirkt noch heute die Neigung, derartiges in die Welt zu setzen, und dem grossen wissenschaftlichen Publikum kann der Vorwurf nicht erspart werden, dass es solchen Eintagsfliegen noch eine viel zu grosse Beachtung schenkt, da die Forderungen, welche an einen wirklich brauchbaren wissenschaftlichen Gedanken zu stellen sind, nicht vielen klar gegenwärtig zu sein pflegen.

Trotz der mangelhaften Begründung hat indessen diese Ansicht Buffons, der zu Liebe sogar Newton selbst als kurzsichtig und unüberlegt abgekanzelt wird, viele Wiederholer gefunden. Torbern Bergmann (s. w. u.), der sich um die gleiche Zeit mit den Fragen der chemischen Verwandtschaft beschäftigt, hat ihn gleichfalls ausgesprochen[1]), ohne mehr Ergebnisse aus ihm ziehen zu können als Buffon. Und ebenso haben Wenzel und Berthollet mehr oder weniger bestimmt erklärt, dass die Berücksichtigung der Gestalt der sich anziehenden Atome der wahre Weg sei, um den letzten Grund der chemischen Verwandschaftserscheinungen aufzudecken. Wenzel ist in dieser Beziehung sehr bestimmt, während Berthollet sich kritischer äussert, und auf den Versuch als die einzige zugängliche Quelle vollkommener Einsichten hinweist.

7. **Elektrochemische Hypothesen.** Über die Ursache der „gegenseitigen Anziehung der Atome" entstand zu Beginn unseres Jahrhunderts eine neue Anschauung, die elektrochemische[2]). Es waren allerdings schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts chemische Wirkungen der Reibungselektrizität bekannt. Beccaria beobachtete die Zersetzung von Metalloxyden durch elektrische Entladungen, Priestley fand, dass Ammoniak beim Durchschlagen des Funkens sein Volum vergrössert und nicht mehr vom Wasser aufgenommen wird. Cavendish bemerkte das Entstehen von Salpetersäure aus Luft durch den Funken und Deimann und Paets van Troostwyk zerlegten das Wasser durch die Ströme der grossen Haarlemer Elektrisiermaschine. Doch war man so sehr der gewaltsamen Wirkungen

---

[1]) Opusculi physica et chemica, III, 292. 1786.

[2]) Eine eingehende Darstellung der Geschichte der Elektrochemie findet der Leser in Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. Leipzig, Veit & Co., 1895—1896.

elektrischer Entladungen gewohnt, dass man die chemischen Erscheinungen nicht mehr beachtete, als die optischen und mechanischen Begleiterscheinungen derselben.

Erst die Entdeckung Galvanis[1]) oder vielmehr ihre wissenschaftliche Untersuchung durch Volta änderte die Sachlage. Während Galvani die von ihm beobachtete Thatsache, dass die präparierten Hinterschenkel eines Frosches zucken, wenn man Muskel und Nerv mit verschiedenen Metallen verbindet, und letztere in Berührung bringt, auf die Wirkung einer spezifischen tierischen Elektrizität zurückführte, brachte Volta den Versuch auf seine einfachste Form: zwei Metalle und ein feuchter Leiter. Er bewies, dass durch die Berührung dieser drei Stoffe Elektrizität frei wird, und Ritter zeigte 1798[2]), dass die von Volta aufgestellte elektrische Spannungsreihe der Metalle mit der Reihe zusammenfällt, in welcher sich die Metalle aus ihren Salzen fällen. Im Jahre 1800 baute Volta die uneigentlich nach Galvani benannte Säule, welche die elektrischen Wirkungen in sehr verstärktem Masse zu erhalten gestattet.

Bei diesem neuen Elektrizitätserreger treten die bisher besonders beachteten Erscheinungen der Funkenbildung mit ihren optischen und mechanischen Nebenwirkungen ganz zurück, dagegen offenbarte sie sich als ein mächtiges Hilfsmittel chemischer Wirkungen. In demselben Jahre schon nahmen Nicholson und Carlisle wahr, dass, wenn man zwei mit den Enden der Säule verbundene Golddrähte in Wasser senkt, an diesen sich Sauerstoff und Wasserstoff entwickelt, dass Lakmustinktur sich an dem positiven Poldraht rot färbt etc. Bald darauf begannen die glänzenden elektrochemischen Entdeckungen Humphry Davys und einige Jahre später veröffentlichte Berzelius gemeinschaftlich mit Hisinger seine Erstlingsarbeit[3]), welche die Grundlage der bald darauf von dem ersteren entwickelten elektrochemischen Theorie abgab. Die Summe ihrer Beobachtungen und Schlüsse ist folgende.

Eigene und fremde Versuche hatten ihnen gezeigt, dass Neutralsalze unter dem Einflusse elektrischer Ströme zerlegt werden. Da ihnen „dies Verhalten den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft zu widersprechen" schien, so nahmen sie eingehendere Untersuchungen vor, die ihnen folgende Resultate gaben:

a. Die chemischen Verbindungen werden durch den elektrischen Strom zerlegt, und ihre Bestandteile sammeln sich an den Polen an.

---

[1]) Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 52. Leipzig, W. Engelmann.

[2]) Beweis, dass ein beständiger Galvanismus u. s. w. Weimar 1798.

[3]) Afhandl. Fysik, Kemi och Mineral. Stockholm, 1806. — Gilb. Ann. 27, 269. 1807.

b. Zum negativen Pol gehen die brennbaren Stoffe, die Alkalien und Erden; zum positiven der Sauerstoff, die Säuren, die oxydierten Stoffe. Der Stickstoff des Ammoniaks geht z. B. nach dem negativen, der der Salpetersäure zusammen mit Sauerstoff nach dem positiven Pole.

c. Die Zerlegung von Gemengen erfolgt im zusammengesetzten Verhältnis der Verwandtschaft ihrer Bestandteile und der Grösse der Berührungsfläche.

d. Die absoluten Grössen der Zerlegung verhalten sich wie die Mengen der Elektrizität, und diese wachsen mit der Berührungsfläche zwischen dem Metall und dem feuchten Leiter.

e. Die absolute Grösse der Zerlegung ist proportional der elektrischen Leitfähigkeit.

f. Die chemischen Vorgänge bei der Zerlegung hängen ab 1) von der Verwandtschaft der Bestandteile zu den Poldrähten, 2) von der gegenseitigen Verwandtschaft der Bestandteile, 3) von der Kohäsion der entstehenden Verbindungen.

Dies war das Material, aus welchem Berzelius seine elektrochemische Theorie der Verwandtschaft entwickelte; andere elektrochemische Untersuchungen hat er während seiner unzähligen späteren Arbeiten nicht mehr ausgeführt. Vorher aber sind noch H. Davys Anschauungen, die er aus seinen elektrischen Arbeiten gezogen hatte, zu erwähnen.

8. **H. Davys elektrochemische Theorie.** Die wunderbaren Eigenschaften der in der Voltaschen Säule entwickelten Elektrizität hatten unmittelbar nach ihrer Entdeckung eine Reihe von Behauptungen, die über Entstehung von verschiedenen Stoffen aus reinem Wasser oder aus solchen Flüssigkeiten, die nichts von jenen enthielten, aufgestellt wurden, glaublich erscheinen lassen. Mit ihrer Prüfung beschäftigte sich Davy[1], der zunächst die scheinbare Entstehung von Säuren und Basen auf die Ansammlung geringster Mengen aus Verbindungen, die sich in den Flüssigkeiten vorfinden oder aus den Gefässen auflösen, zurückführte. Er zeigte, dass Gefässe von Gyps, Flussspath, Schwerspath, Basalt, Lava, Glas etc. durch Wasser angegriffen werden; nur Gefässe von Gold gaben reine Resultate, und in ihnen war eine Entstehung basischer oder saurer Stoffe aus ganz reinem Wasser nicht zu beobachten.

Weitere Untersuchungen über die Zerlegung von Salzen und die Wanderung ihrer Bestandteile nach den Polen zu, sowie elektroskopische Versuche über die Elektrizität, welche Metalle in Berührung mit Säuren

---

[1] Gilb. 28, 1 u. 161. 1808; Bak. Lect. der Roy. Soc. 20. Nov. 1806. — Klassiker der exakt. Wissensch., Nr. 45. Leipzig, W. Engelmann.

und Alkalien annehmen, führten ihn zu einer elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft, deren Grundzüge die folgenden sind.

Die chemischen Verwandtschaften werden im allgemeinen durch die elektrischen Eigenschaften der Atome bestimmt, die gegenseitige Anziehung derselben ist eine Folge der Anziehung der in ihnen enthaltenen Elektrizität. Je nachdem diese verschieden ist, ist die Wahlverwandtschaft verschieden. Mit steigender Temperatur wächst die Stärke der elektroskopischen Spannung; gleichzeitig nimmt die Verwandtschaft zu.

Den elektrischen Zustand der Atome, durch welchen sie einander anziehen oder abstossen, führt Davy [1]) später unter dem Einflusse der Voltaschen Ansichten auf die Erscheinungen der Kontaktelektrizität zurück. Dieselbe Ursache, welche bei der Berührung zweier verschiedener Körper sie verschiedene elektrische Zustände annehmen lässt, ist auch zwischen den Atomen thätig und bewirkt die Erscheinungen der chemischen Verwandtschaft. Die letztere ist daher mit der elektrischen Anziehung nicht sowohl eigentlich identisch, sondern beide sind gleichwertige Folgen derselben Ursache.

Die elektrische Zerlegung ist die Zurückversetzung der Atome in den Zustand, welchen sie vor der Vereinigung hatten, durch Zuführung von Elektrizität. Aus dem Zeichen des Pols, an welchem sie sich ausscheiden, lässt sich der Zustand erschliessen, welchen sie in der Verbindung einnahmen; negativ elektrische Atome werden am positiven, positiv elektrische am negativen Pol erscheinen.

9. **Elektrochemische Theorie von Berzelius.** Von der eben auseinandergesetzten Theorie Davys unterscheidet sich die von Berzelius wesentlich durch die Annahme, dass die Atome nicht erst bei ihrer Berührung oder Näherung verschiedene elektrische Zustände erhalten, sondern dass sie von vornherein in polarer Anordnung elektrisch seien. In Bezug auf die letztere Annahme stimmt Berzelius Vorstellung mit einer früher von Schweigger aufgestellten überein, die indessen den Beifall der Fachgenossen nie erhalten hatte.

Die entgegengesetzten Elektrizitäten, die sich an jedem Atom in polarer Anordnung vorfinden, sollen nun nicht in gleicher Menge vorhanden sein, sondern die eine oder andere kann vorwiegen. Ferner können an Atomen verschiedener Art die absoluten Mengen der Elektrizität wie ihre Unterschiede mannigfaltig sich ändern, so dass Atome [illegible] sind, in welchen eine oder die andere Polarität sehr überwiegt, [illegible] mtmenge der Elektrizität und daher die entsprechende

[1]) [illegible] hilos. 1812.

Anziehung nicht gross ist, während andererseits Atome, welche gros[illegible] aber annähernd gleiche Mengen der entgegengesetzten Elektrizitäte[illegible] enthalten, ohne ausgesprochen positiven oder negativen Charakter do[illegible] starke Affinitäten entwickeln können.

Zu quantitativ für die Bestimmung von Affinitätsgrössen verwer[illegible] baren Ergebnissen hat diese Theorie ebensowenig geführt, wie alle vo[illegible] hergehenden. Ihre Bedeutung für die chemische Systematik ist berei[illegible] an früherer Stelle gewürdigt worden. Wenn gegenwärtig auch die du[illegible] listische Auffassung der chemischen Verbindungen, welche Berzelius a[illegible] notwendige Konsequenz seiner Hypothese zur Grundlage seines Systen[illegible] gemacht hatte, endgültig beseitigt ist, so steckt doch in der elektr[illegible] chemischen Spannungsreihe, durch welche er seiner Theorie gemäss d[illegible] Affinitätsverhältnisse der Elemente untereinander wenigstens qualitat[illegible] ausdrückte, ein thatsächlicher Kern, der erst in unseren Tagen zu gen[illegible] gender Entwicklung zu gelangen beginnt. In der That bedient man sic[illegible] heute, wo die elektrochemische Theorie in den Lehrbüchern kaum de[illegible] Namen nach erwähnt wird, immer noch der alten Terminologie, um Ve[illegible] hältnisse zu bezeichnen, deren Berücksichtigung die neueren Theorie[illegible] noch nicht ermöglicht haben. So wird die Stärkung der Säuren dur[illegible] eintretende Chloratome, ihre Schwächung durch Aufnahme von Ami[illegible] gruppen, die Orientierung eintretender Substituenten am Benzol u[illegible] seinen Abkömmlingen durch bereits vorhandene Atome oder Atomgruppe[illegible] immer noch in Ausdrücken dargestellt, die der elektrochemischen Theor[illegible] entlehnt sind, wenn man die negativen Eigenschaften der Säuren dur[illegible] den Eintritt negativer Atome stärken, durch positive Gruppen schwäch[illegible] werden lässt, oder wenn man sagt, eintretende negative Radikale stelle[illegible] sich meist im Benzol zu verhalten [illegible] negative [illegible] Meta-, zu positive in die Ortho- und Para-Stellung.

[illegible] **Spätere Theorien.** [illegible]

sie wie eben erwähnt, für die der Beobachtung sich aufdrängenden thatsächlichen Beziehungen nicht einmal neue Namen haben schaffen können.

Die Substitutionsvorgänge bildeten die Grundlage der zunächst entwickelten Kerntheorie Laurents, sowie der später durch Gerhardt aufgestellten Typentheorie. Während aber diese die Kerne oder Typen als gegeben annahmen, und nur die Schemata auszufüllen als erforderlich ansahen, wurden in der Valenzlehre diese selbst auf Eigenschaften der Atome zurückgeführt durch die grundlegenden Annahmen, dass jedes Atom eine bestimmte Zahl von Bindungspunkten besitze, welche mit den Bindungspunkten anderer Atome sich zusammenschliessen können. In der ausdrücklichen Formulierung, dass die Sättigung eines gegebenen Atoms nur von der Zahl und Valenz, nicht aber von der Art der zutretenden Atome abhänge, lag ein formeller Verzicht darauf, die letztere in Betracht zu ziehen.

So ist es denn auch natürlich, dass über den materialen Inhalt der Valenzlehre lange Zeit eine vollständige Gleichgültigkeit herrschte. Wie es kommt, dass ein Kohlenstoffatom gerade vier Bindungspunkte oder Valenzen hat, und ein Wasserstoffatom nur einen; welcher Art die Kräfte sein können, die in so ungewöhnlicher Weise wirken, erschien den Chemikern als eine nicht aufzuwerfende Frage. Der einzige Versuch in dieser Richtung war bis in die Mitte der achtziger Jahre die von van't Hoff aufgestellte Hypothese über die tetraedrische Form der Kohlenstoffatome.

Seitdem ist zwar die Zahl der Hypothesen über die Natur oder die Ursache der Valenz in schnellem Anwachsen begriffen gewesen; dass irgend etwas von allgemeiner Bedeutung bei diesen Bemühungen herausgekommen wäre, kann man indessen nicht sagen. So ist denn die heutige Theorie der chemischen Verbindungen ein seltsames und widerspruchsvolles Konglomerat fossiler Bestandteile aller früheren Theorien. Die hervorragendste Rolle spielen noch die Überreste der Attraktionstheorie; daneben ist viel von positiven und negativen Elementen, den Resten der elektrochemischen Theorie die Rede, und in neuester Zeit sehen wir in der Stereochemie die lang vergessenen mechanischen Vorstellungen wieder in den Vordergrund treten und von vielen als eine neue Blüte der Wissenschaft angesehen werden. Der Überblick über die Geschichte der chemischen Theorien lehrt, dass keine derselben für die Erforschung der quantitativen Gesetze der chemischen Verwandtschaft von Belang gewesen ist; in allen Fällen war der Rahmen zu weit, um in Zahl und Mass ausdrückbare Folgerungen nach dieser Seite zu ermöglichen.

Zweites Kapitel.

Ältere Geschichte der Affinitätsbestimmungen.

1. **Erste Anfänge.** Die Vorstellung einer verschiedenen Stärke der chemischen Verwandtschaft hat sich zunächst vollständig an die Vorstellung, dass die Stoffe auch in ihren Verbindungen ihre Natur beibehalten, also an den heute gültigen Begriff der chemischen Elemente geknüpft, und entwickelte sich demnach nicht, bevor der letztere in das Bewusstsein der Chemiker übergegangen war, d. h. nicht vor dem siebzehnten Jahrhundert. Glauber und Boyle sind die ersten Autoren[1]), bei denen viele chemische Vorgänge auf eine Verschiedenheit der chemischen „Kräfte" zurückgeführt werden. Bei Glauber findet diese Erkenntnis noch den naiven bildlichen Ausdruck des Empedokles von Liebe und Hass, Boyle wendet Umschreibungen an. Die Newtonsche Idee der Fernwirkung der Atome brachte alsbald eine anschauliche Vorstellung über die Ursache dieser Verschiedenheiten mit sich: die Atome ziehen sich je nach ihrer Natur mit verschiedener Kraft an.

Mit dieser Möglichkeit, die Ergebnisse der Erfahrung kurz und anschaulich auszudrücken, nahm die Ermittelung und Zusammenstellung der hierher gehörigen Thatsachen bald eine wichtige Stelle in der chemischen Forschung ein. Nachdem schon Glauber und Boyle Reihen chemisch ähnlicher Stoffe angegeben hatten, von denen jeder den anderen aus bestimmten Verbindungen zu verdrängen vermag, hatte Stahl zu Beginn des achtzehnten Jahrhunderts zahlreiche derartige Verwandtschaftsreihen aufgestellt. So setzt er gelegentlich der Besprechung der Salze im allgemeinen ihr Verhalten folgendermassen auseinander[2]).

„Ihrem eigenen Wesen nach sind die Salze einer flüssigen Konsistenz mittelmässig flüchtig und korrosivisch oder angreifend, lassen sich auch in Wasser auflösen.

„Nachdem sie aber auf verschieden erdigte Konkreta fallen, und dieselben benagen, darnach entstehen daher auch verschiedene Arten derer Salze. Davon die gemeinsten sind, und die man natürlich findet, gemein Salz oder Koch-Salz, Salpeter, Alaun, Vitriol, Stein-Salz und Salmiak.

„Diese Arten der Salze sind in ihrer gröberen Substanz nicht anders unterschieden, als nach den verschiedenen Arten der Erden, und ge-

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 293.

[2]) Herrn G. E. Stahls Chymia rationalis et experimentalis oder gründliche der Natur und Vernunft gemässe und mit Experimenten erwiesene Einleitung zur Chymie. Leipzig 1720. S. 106.

mischten erdigten Körper, die sie benagt haben, und mit welchen sie in eine dichtere Substanz sind zusammen geronnen. Hiervon muss man noch merken, das ein solch erdigtes Konkretum die salinische Substanz viel fester in sich ziehet, einwickelt und behält, als ein anderes, daraus denn dieses folgt, dass sie solches auch leichter oder schwerlicher wieder fahren lasse.

„Folgendes mechanisches Experiment kann davon ein Exempel abgeben, welches man zur Erforschung des Wesens der Salze fleissig überlegen muss. Solvire Silber in Aquafort, so wird solches das Silber ganz in sich nehmen, und als ein heller Liquor erscheinen; in den hellen und durchsichtigen Liquoren wirf dünne Kupfer-Bleche, so wird das Aquafort selbige auflösen, und das Silber in Gestalt eines Pulvers auf den Boden fallen lassen; diese grüne und klare Solution giesse auf Blei-Bleche, so wird es dieselben angreifen und das vorher aufgelöste Kupfer fallen lassen; die klare Solution giesse ab und giess sie auf Zink, so wird sie den Zink auflösen und das vorher aufgelöste Blei zu Boden fallen lassen; in diese klare Solution thue Krebsaugen oder Kreide, so wird es diese auflösen und den Zink fallen lassen; dann giess in diese Solution Spiritum Urinä, so wird es sich mit dem vereinigen, und die kreidigte Erde oder Krebsaugen gehen lassen; endlich tröpfele wieder darein Oleum Tartari per deliquium, oder gemeine Lauge, so nimmt es die in sich, und lässt das flüchtige Salz fahren."

2. **Geoffroys Tabelle.** Der von Stahl in grosser Klarheit aufgestellte Gedanke der Verwandtschaftsreihe hat dann lange Zeit die Entwicklung der Affinitätslehre beherrscht. H. F. Geoffroy der ältere gab diesen Reihen eine Form, welche dauernd beibehalten wurde. An den Kopf einer jeden Verwandtschaftsreihe stellte er einen bestimmten Stoff, und darunter ordnete er alle Stoffe, die zu jenem Verwandtschaft hatten, so an, dass die mit der grösseren Verwandtschaft begabten den Anfang machten, und stufenweise die schwächeren folgten. Jeder in der Tabelle namhaft gemachte Stoff verdrängt aus der Verbindung mit dem überschriebenen gemeinsamen Bestandteil jeden nachfolgenden und wird von jedem vorausgehenden verdrängt. Auf S. 20 befindet sich eine getreue Nachbildung jener ersten Verwandtschaftstafel; über ihre Bedeutung und Benutzung hat Geoffroy in seiner ersten Mitteilung[1]) die folgende Auseinandersetzung gegeben.

„In der Chemie beobachtet man gewisse Beziehungen zwischen verschiedenen Stoffen, welche machen, dass sie sich leicht mit einander ver-

---

[1]) l'Acad. Roy. des Sciences, 1718, S. 202.

↝	>⊖	>⦶	>⊕	▽·	⊖v	⊖^	SM	🜍	☿	♄	♀	☽	♂	🜺	▽
⊖v	♃	♂	🜎	>⊕	>⊕	>⊕	>⊖	⊖v	☉	☽	☿	♄	🜺	♂	▽S
⊖^	🜺	♀	⊖v	>⦶	>⦶	>⦶	>⊕	♂	☽	♀	PC	♀	☽♀♄	☽♀♄	⊖
▽·	♀	♄	⊖^	>⊖	>⊖	>⊖	>⦶	♀	♄						
SM	☽	☿	▽·		🜊		🜊	♄	♀						
	☿	☽	♂		🜍			☽	ℨ						
			♀					🜺	🜺						
			☽					☿							
	☉							☉							

↝ *Esprits acides.*
>⊖ *Acide du sel marin.*
>⦶ *Acide nitreux.*
>⊕ *Acide vitriolique.*
⊖v *Sel alcali fixe.*
⊖^ *Sel alcali volatil.*
▽· *Terre absorbante.*
SM *Substances metalliques.*
☿ *Mercure.*
🜺 *Regule d'Antimoine.*
☉ *Or.*
☽ *Argent.*
♀ *Cuivre.*
♂ *Fer.*
♄ *Plomb.*
♃ *Etain.*
ℨ *Zinc.*
PC *Pierre Calaminaire.*
🜍 *Soufre mineral.*
🜎 *Principe huileux ou Soufre Principe.*
🜊 *Esprit de vinaigre.*
▽ *Eau.*
⊖ *Sel.*
▽S *Esprit de vin et Esprits ardents.*

Fig. 1.

binden. Diese Beziehungen haben ihre Grade und ihre Gesetze. Man beobachtet die Verschiedenheit der Grade darin, dass beim Vermischen mehrerer Stoffe, welche einige Neigung haben, sich mit einander zu verbinden, sich eine der Substanzen beständig mit einer bestimmten anderen aus allen übrigen vereinigt.

„Was die Gesetze dieser Beziehungen anlangt, so habe ich bemerkt, dass wenn unter den Stoffen, welche diese Neigung sich zu verbinden besitzen, zwei verbunden waren, einige von jenen, wenn man sie heranbrachte und zumischte, sich mit der einen derselben verbanden, und die andere austrieben, während andere sich weder mit dem einen noch der anderen vereinigten und sie nicht trennten. Hieraus hat es mir geschienen, dass man mit genügender Wahrscheinlichkeit schliessen könnte, dass die Stoffe, welche sich mit einem bestimmten Stoffe verbanden, mehr Vereinigungsbeziehung oder Verbindungsneigung zu diesem besassen, als die anderen, welche bei ihrer Annäherung vertrieben wurden. Und ich habe geglaubt, dass man aus diesen Beobachtungen den folgenden Satz ableiten könne, welcher sehr ausgedehnt gilt, wenn ich ihn auch nicht als allgemein hinstellen kann, da ich nicht alle möglichen Zusammenstellungen habe untersuchen können, um mich zu vergewissern, dass sich nichts gegenteiliges findet:

„Jedesmal wenn zwei Stoffe, die einige Neigung, sich zu verbinden haben, mit einander verbunden sind, und es kommt ein dritter dazu, welcher mehr Beziehung zu einem von beiden hat, so verbindet er sich mit ihm, und treibt den anderen aus[1]).

„Dieser Satz findet in der Chemie in sehr ausgedehnter Weise statt, wo man sozusagen auf jedem Schritte die Wirkung dieses Verhältnisses antrifft. Von dieser Eigenschaft hängt die Mehrzahl der verborgenen Bewegungen ab, welche der Mischung der Stoffe folgen, und welche ohne diesen Schlüssel fast undurchdringlich sind. Da aber die Reihenfolge dieser Beziehungen wenig bekannt ist, habe ich es für nützlich gehalten, die der Stoffe aufzustellen, mit denen man gewöhnlich in der Chemie arbeitet, und aus ihnen eine Tabelle zu bilden, aus der man

[1]) Die Ursache, weshalb der seltsame Ausdruck „Beziehung" (rapport) für die chemische Verbindungsneigung der Stoffe gebraucht wird, statt des früher und ... später benutzten „Anziehung", liegt darin, dass um jene Zeit sich die Ge...er französischen Akademie in einem heftigen Kampfe gegen die Newtonsche ...r allgemeinen Schwereanziehung befanden, und es im Schosse dieser ...r nicht erlaubt war, von „Anziehungen" zu reden, wenn auch auf ...nomischen Gebiete.

mit einem Blick die verschiedenen Beziehungen ersehen kann, welche sie untereinander haben.

„Heute stelle ich in dieser Tafel die verschiedenen Beziehungen zusammen, welche ich aus den Versuchen und Beobachtungen anderer Chemiker wie den meinen entnommen habe.

„Aus dieser Tafel werden die, welche die Chemie zu studieren beginnen, sich in weniger Zeit eine richtige Vorstellung von den Beziehungen bilden können, welche die verschiedenen Stoffe untereinander haben, und die Chemiker werden darin eine leichte Methode finden, um zu entdecken, was in manchen ihrer Operationen geschieht, die schwer zu entziffern sind, und was in den Mischungen erfolgt, die sie aus verschiedenen Stoffen zusammenstellen.

„Die erste Reihe dieser Tafel enthält die Stoffe, die man in der Chemie anzuwenden pflegt. Unter jedem dieser Stoffe sind die verschiedenen Materien geordnet, die mit jenem nach Massgabe ihrer Beziehung zu dem ersten verglichen sind, sodass die nächstgelegene die grösste Beziehung hat, und keine darauffolgende Substanz sie abscheiden kann; vielmehr scheidet sie jede andere ab, welche mit dem ersten Stoffe verbunden ist, um sich mit ihm zu vereinigen. So sind in der ersten Reihe die sauren Geister die Stoffe, die ich mit den vier anderen Arten der Stoffe vergleiche, die darunter angegeben sind: nämlich die festen alkalischen Salze, die flüchtigen alkalischen Salze, die absorbierenden Erden und die metallischen Stoffe[1].

„Unmittelbar unter der Reihe mit den Säuren sind die festen alkalischen Salze angeordnet, weil ich keinen Stoff kenne, der jene austreibt, wenn sie einmal mit den Säuren verbunden sind; wenn im Gegenteil eine der drei Arten von Stoffen, die darunter angegeben sind, mit einer Säure verbunden vorkommt, so giebt er seinen Platz an die festen alkalischen Salze ab, wenn diese sich nähern, und giebt [illegible] die Freiheit, sich mit den Säuren zu verbinden.

„[illegible] Stoffe sind die flüchtigen alkalischen Salze, welche [illegible] Beziehung [illegible] den Säuren haben, [illegible] darunter befindlichen [illegible] Stoffe, aber weniger [illegible] darüber befindlichen [illegible] Säure [illegible] dieser Substanzen mit [illegible] Säure verbunden ist, [illegible] ihren Platz [illegible] Säuren [illegible]. Auch haben [illegible] flüchtigen alkalischen Salze weniger Beziehung mit den Säuren [illegible] alkalischen Salze [illegible], dass sie keine

[1] [illegible] alkalischen Salzen [illegible] verstanden.

Wirkung auf diese beiden Stoffe, wenn sie verbunden sind, ausüben; im Gegenteil, wenn die flüchtigen alkalischen Salze mit den Säuren verbunden sind, so verlassen sie diese bei der Annäherung der festen alkalischen Salze und räumen ihnen den Platz ein.

„Das gleiche können wir von den absorbierenden Erden[1]) sagen, die an vierter Stelle angeführt sind. Sie haben keine Wirkung auf die mit den Säuren verbundenen festen oder flüchtigen alkalischen Salze, und finden sich diese erdigen Stoffe mit den Säuren verbunden, so treten sie ihren Platz dem einen oder dem anderen dieser Salze ab, wenn man diese heranbringt. Auch passen sie in Wahrheit besser zu den Säuren, als die metallischen Stoffe, die sich darunter befinden; wenn diese sich daher mit Säuren verbunden finden, so treiben jene sie aus, um ihren Platz einzunehmen.

„Keine der Substanzen, welche sich in einer der oberen Stellen verzeichnet findet, tritt ihren Platz, wenn sie mit einer Säure verbunden ist, an die metallischen Substanzen ab, die darunter angegeben sind, und jede von ihnen verdrängt die mit Säuren verbundenen metallischen Substanzen, um sich an ihren Platz zu setzen.

„Da die metallischen Substanzen nicht eine gleiche Neigung (convenance) zu den sauren Geistern haben, indem die Säure aus Meersalz einige Metalle auflöst, welche die Salpetersäure nicht löst, etc., so habe ich die drei mineralischen Säuren an den Kopf dreier folgender Reihen gestellt; nämlich die Salzsäure, die Salpetersäure und die Vitriolsäure, und unter ihnen habe ich in jeder Reihe die verschiedenen metallischen Substanzen nach der Ordnung der Beziehungen angeordnet, welche ich beobachtet habe . . . .

„Um nun zu zeigen, von welchem Nutzen diese Tafel sein kann, um zu erfahren, was in den verschiedenen Gemengen der zusammengesetzten Körper vor sich geht, und um vorauszusehen, was dabei geschehen muss, wollen wir als Beispiel die Herstellung des Ätzsublimats nehmen, welche eine sehr gewöhnliche Operation ist, während ihre Theorie sehr wenig bekannt ist.

„Diese Herstellung geschieht gewöhnlich, indem man fast bis zur Rotglut calcinierten d. h. dephlegmierten Vitriol, verglühtes Kochsalz und ein salpetriges Quecksilbersalz nimmt, welches durch die Auflösung des Quecksilbers in Salpetergeist und Abdampfen zur Trockne erhalten wird. Man mischt diese drei Stoffe genau zusammen; im Augenblick des Mischens beginnt man den Geruch des Salpetergeistes zu spüren,

---

[1]) Absorbierende Erden sind die Erdalkalicarbonate, Thonerde u. dergl.

der sich in gelben Dämpfen erhebt. Thut man das Gemisch zur Destillation in eine Retorte, so geht bei sehr mässiger Hitze ein saurer Geist über, welcher zum grössten Teile Salpetergeist ist, vermischt mit etwas saurem Salzgeist, der ein schwaches Königswasser daraus macht. Vermehrt man das Feuer, so erhebt sich in der Retorte eine weisse krystallinische Salzmasse, und auf dem Boden bleibt eine rötliche Masse, aus der man durch Auslaugen ein weisses Salz und eine rote metallische Erde scheiden kann.

„Die Stoffe, die man bei dieser Operation erhält, sind sehr verschieden von denen, die man dazu gebraucht hat; wie wir gesehen haben.

„Der Vitriol, welcher gebraucht wird, ist ein Mittelsalz aus Vitriolsäure und Eisen, welches letztere von dieser Säure aufgelöst und mit ihr sehr genau verbunden ist. Das Kochsalz ist auch ein Mittelsalz, das aus Salzsäure und einer fest damit verbundenen absorbierenden Erde besteht, und das salpetrige Quecksilbersalz besteht aus Salpetersäure und Quecksilber.

„Es ist zu untersuchen, welches das Verhältnis der sechs Stoffe ist, die diese drei Verbindungen bilden, um über die Art zu urteilen, in der sie aufeinander wirken.

„Ich hebe hervor, dass diese drei Verbindungen mit drei verschiedenen Säuren gebildet sind, von denen die eine, die Salzsäure, mit einer absorbierenden Erde verbunden ist, während die beiden anderen, nämlich die Vitriol- und die Salpetersäure, als Basen metallische Substanzen haben. Aus der ersten Reihe meiner Tafel über die sauren Geister finde ich, dass die Säuren im allgemeinen mehr Beziehung zu der absorbierenden Erde des Kochsalzes haben, als zum Eisen oder Quecksilber, und aus der [illegible] Reihe der absorbierenden Erden, dass die Vitriolsäure [illegible] mehr Beziehung zu eben dieser Erde hat, als die Salzsäure [illegible] mit der sie verbunden [illegible] gemäss meinem Satze, dass die Vitriolsäure ihr [illegible] um sich mit der Erde des Kochsalzes zu verbinden [illegible] also bei [illegible] von Natur [illegible] die metallischen Substanzen [illegible] als die anderen Säuren [illegible] Stoffe ergeben [illegible] und das Quecksilber die Salpetersäure [illegible]

„Da diese Säure [illegible] Quecksilber hat, die Salpetersäure [illegible] Quecksilber zu

verlassen. Diese Salpetersäure ist frei geworden, und da sie nichts findet, um sich daran zu halten, so zerstreut sie sich in der Luft und lässt aus dem Gefässe gelbe oder rötliche Dämpfe entweichen.

„Zu gleicher Zeit, wo sich ein Teil der Salzsäure mit dem Quecksilber verbindet, heftet sich ein anderer und grösserer Teil an das Eisen, und würde dort gebunden bleiben, wenn nicht die Kraft des Feuers, welches man vermehrt und auf einen ziemlich hohen Grad während der Destillation bringt, eben diesen Teil der Säure zwänge, sich von der eisenhaltigen Substanz zu trennen, die zu fix ist, um mit der Säure aufzusteigen; die von neuem durch das Feuer in Freiheit gesetzte Säure begegnet den Quecksilberteilchen, welche noch nicht völlig von der Salpetersäure getrennt waren, verbindet sich mit ihnen, trennt sie völlig von der Salpetersäure, die in gelben Dämpfen entweicht, während durch die Verbindung der Salzsäure mit den Quecksilberteilchen sich ein Quecksilbersalz abscheidet, das flüchtig genug ist, um sich zu erheben, oder (nach dem Ausdruck der Chemiker) sich an die Höhe der Retorte zu sublimieren; daher nennt man es Quecksilbersublimat."

Dieser Auseinandersetzung liegt ebenso wie den älteren von Glauber, Boyle und Stahl ein systematischer Gedanke zu Grunde, der als „selbstverständlich" zunächst gar nicht ausgesprochen wurde, wenn er auch die eigentliche Grundlage für die Brauchbarkeit, ja die Möglichkeit solcher Tabellen war. Er lässt sich dahin aussprechen, dass wenn ein Stoff A stärker ist als B, und B stärker als C, dann auch A stärker als C ist. Es ist dies keineswegs eine Notwendigkeit an sich, sondern das Zutreffen einer solchen Beziehung muss bereits als ein bestimmtes und folgenreiches Naturgesetz angesehen werden.

Eine Reihe weiterer Auseinandersetzungen, welche sich an die eben gegebene anschliessen, braucht nicht wiedergegeben zu werden, denn die vorstehende zeigt bereits, dass es bei dem versuchten Schema nicht ohne Willkürlichkeiten abgeht. Auch scheint dies der Eindruck auf die Zeitgenossen gewesen zu sein, denn zwei Jahre später[1]) gab Geoffroy „Erläuterungen" zu seiner Tafel, um einige erhobene Einwände zu beseitigen. Insbesondere war bemerkt worden, dass der Kalk, den man unter die absorbierenden Erden rechnete, die Salze des flüchtigen Alkalis (Ammoniaks) zersetzt, was er nach der Tabelle nicht thun sollte. Geoffroy hilft sich dadurch, dass er den Kalk als ein „wahres festes Alkali" betrachtet. „In der That kann der bittere und ätzende Ge-

---

[1]) Mém. de l'Acad. Royale 1720, S. 20.

schmack nur von scharfen und spitzen Teilen herrühren, welche fähig sind, die Fasern der Zunge zu verletzen und zu zerreissen. Eine solche Eigenschaft dürfen wir nicht den erdigen Teilen allein zuschreiben, da diese ihrer Natur nach geschmacklos sind, und die man gewöhnlich porös und ohne Spitzen annimmt. Der Kalk ätzt und löst die Körper, die er berührt: dies ist nicht eine Eigenschaft der reinen Erde. Man kann diese Ätzwirkung nur erklären, wenn man im Kalk dieselben schneidenden Teilchen annimmt, welche in den alkalischen Salzen anzuerkennen man keine Schwierigkeit macht." Als wahre absorbierende Erden werden dann Kreide, Korallen, Krebsaugen und Kalkstein bezeichnet; dass auch sie die Ammoniaksalze zersetzen, wird übersehen.

Ebenso wenig genügend ist die Erörterung anderer Einwände. So wird bemerkt, dass beim Sublimieren von Salmiak mit Eisenrost ein Teil des Ammoniaks ausgetrieben wird, was wiederum der Tafel widerspricht. Zur Rechtfertigung betont Geoffroy, dass er unter der Bezeichnung metallische Substanzen nur die reinen Metalle, nicht ihre Erze oder dergleichen verstehen wolle. Dass durch die Alkalien nicht die reinen Metalle aus ihren Salzen gefällt werden, sondern ihre „Aschen", bleibt wieder ausser Betrachtung. Auch spricht Geoffroy die Vermutung aus, dass die Wirkung von Eisenrost und Bleiglätte auf Salmiak unter Entwicklung von flüchtigem Alkali von dem Gehalt dieser Stoffe an festem Alkali herrühren möchte. So verheerend wirkt alsbald die „Theorie" auf das gesunde Urteil ihres Schöpfers. Schliesslich verliert sich die Abhandlung in eine Polemik gegen Stahl, den Begründer der ganzen Betrachtungsweise, der als solcher allerdings nicht von Geoffroy genannt wird, und dessen ältere Rechte auf solche Weise den Augen der Zeitgenossen und Nachkommen entschwanden.

Die Affinitätstabellen waren um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in allgemeinem Gebrauch. Sie wurden beständig erweitert und vervollkommnet, und die ganze Entwicklung erreichte ihren Höhepunkt und fand ihren Abschluss durch den schwedischen Chemiker Torbern Bergmann.

3. **Bergmanns Verwandtschaftslehre**[1]). Indem Bergmann die Ursache chemischer Verbindungsvorgänge mit der der allgemeinen Massenanziehung gleich setzt, erörtert er zunächst nach Buffon, (S. 9), wie die Art der Wechselwirkung ganz verschieden ist, je nachdem die Dimensionen der Massen klein sind im Verhältnis zu ihren Entfernungen, oder

[1]) Torberni Bergmann Opusc. phys. et chem. III. 291. Upsala 1783.

umgekehrt. Im letzten Falle, wo die Wirkungen kaum ausserhalb der unmittelbaren Berührung merklich werden, sind sie um so kräftiger, je besser die Berührung ist. Daher wirken flüssige Stoffe besser als feste, und Dämpfe besser als beide. (Letzteres ist unrichtig.)

Die Stärke der gegenseitigen Anziehung lässt sich noch nicht in Mass und Zahl ausdrücken, sondern es lässt sich nur sagen, in welchem von zwei gegebenen Fällen sie grösser ist, so dass man Reihen derselben aufstellen kann.

Man kann verschiedene Arten der Anziehung unterscheiden. Zwischen gleichartigen Teilchen wirkt die *attractio aggregationis*, zwischen verschiedenen die *attractio compositionis*, welche, je nachdem sie auf nassem oder trockenem (feuerflüssigem) Wege wirkt, als *attractio solutionis* und *fusionis* auftritt. Wirkt zwischen je zweien von drei Stoffen die Anziehung so, dass einer von ihnen aus der Verbindung ausgeschlossen wird, so liegt *attractio simplex electiva* oder einfache Wahlverwandtschaft vor; wirkt die Anziehung zwischen zwei zusammengesetzten Stoffen so, dass die Bestandteile sich austauschen, so hat man *attractio duplex*, doppelte Wahlverwandtschaft. Die beiden letzten sind bei weitem die wichtigsten.

Die Frage, ob es eine konstante Ordnung der Anziehungen gebe, wird gestellt und bejahend beantwortet. Es sind zwar scheinbare Abweichungen vorhanden, dieselben verschwinden aber bei sorgfältiger Prüfung. Die einzige Ursache, welche die Verwandtschaften ändert und ihre Ordnung zuweilen umkehrt, ist die Wärme.

Ist also ein Stoff A gegeben, welcher sich mit Stoffen a, b, c verbinden kann, und wird, wenn auf die Verbindung A c der Stoff b einwirkt, A b gebildet und c wieder in Freiheit gesetzt, so hat b eine grössere Verwandtschaft zu A, als c. Wird die Verbindung A b ihrerseits von a zersetzt, so dass sich A a und b bildet, so ist die Verwandtschaft von a zu A grösser, als die von b, und die drei Stoffe bilden die Verwandtschaftsreihe a, b, c.

Indem nun die Werte der Anziehung zwischen A und a, b und c mit der Temperatur in verschiedenem Masse sich ändern, kann es geschehen, dass ihre Reihenfolge sich umkehrt. Namentlich trifft dies ein, wenn einer der Stoffe flüchtig ist; alsdann wird seine Verwandtschaft mit steigender Temperatur immer geringer, während sie bei nichtflüchtigen Stoffen als konstant angesehen werden kann. Die Wärme muss [illegible] eine zur Anziehung hinzutretende äussere Kraft betrachtet [illegible] es sind für jeden Stoff zwei Verwandtschaftsreihen auf[illegible] denen eine für den nassen Weg bei gewöhnlicher

Temperatur, die andere für den trocknen Weg in der Schmelzhitze giltig ist[1]).

Die gesetzmässigen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft werden häufig durch scheinbare Ausnahmen verdeckt. Bergmann unterscheidet mehrere Arten von Anomalien. Die häufigsten sind die bei der doppelten Wahlverwandtschaft auftretenden, wo die Stoffe sich zuweilen nicht so ordnen, dass die mit den stärkeren Verwandtschaften begabten sich mit einander verbinden, wie die Theorie verlangt, sondern anders. Der Autor sucht einzelne Fälle zu erklären; es würde zu weit führen, auf diese Erörterungen einzugehen.

Fernere Anomalien können entstehen, wenn einer der Stoffe während der Reaktion sich verändert. So greift arsenige Säure die Nitrate an, indem sie sich wie ein „Schwefel“ verhält, d. h. oxydiert wird. Findet keine Ausscheidung eines festen oder gasförmigen Stoffes statt, so hat scheinbar oft keine Vertreibung stattgefunden, weil man keine Veränderung sieht. In solchen Fällen gewähren andere Kennzeichen, wie Geruch und Geschmack häufig Auskunft. Dies sind die scheinbaren Ausnahmen durch Löslichkeit.

Zuweilen wirkt der hinzugefügte Stoff nicht austreibend auf einen Bestandteil der binären Verbindung, sondern vereinigt sich mit dieser zu einer dreifach zusammengesetzten Verbindung, so z. B. Ammoniak, Salzsäure und Quecksilber. Dies sind die Ausnahmen „ex copula trium materium“.

[1]) Eine andere Beobachtung über die Veränderlichkeit der Verwandtschaft mit den äusseren Umständen wurde 1786 von John Elliot (Phil. trans. 1786, 155) gemacht, welcher mitteilte, dass doppelte Zersetzungen gelegentlich in weingeistiger Lösung anders verlaufen, als in wässeriger oder auf „trocknem Wege“. So hatte er beobachtet, dass Kalkseife durch kohlensaures Alkali nicht zerlegt wird, weder in Wasser, noch durch Schmelzung; wird dagegen Alkohol als Lösungsmittel angewendet, so wird eine Alkaliseife und kohlensaurer Kalk gebildet. Ebenso verhält sich Bleiseife gegen Kochsalz; doch ist die Umsetzung immer sehr unvollständig. Auch Glaubersalz bewirkt eine (unvollständige) Umsetzung mit Bleiseife in alkoholischer Lösung.

„Professor Bergmann hat seine Tabellen in zwei Teile geschieden: die Affinitäten, wie sie auf dem nassen und dem trocknen Wege stattfinden. Diese Versuche zeigen aber, dass die Affinitäten auf dem nassen Wege in verschiedener Art stattfinden, je nachdem man Wasser oder Alkohol anwendet. Vielleicht werden ähnliche Unterschiede gefunden werden, wenn man andere Flüssigkeiten benutzt, und jede würde wahrscheinlich eine andere Tafel liefern, denn es hängt viel von der Anziehung ab, welche die Bestandteile selbst zu der angewandten Flüssigkeit haben, wie ich oben zu zeigen versucht habe; daher ist die Flüssigkeit als einer der Bestandteile anzusehen.“

Eine letzte Reihe von Ausnahmen entsteht endlich „ex determinata alterutrius ingredientis abundantia". Man hat hier keine eigentliche Vorausnahme der später erkannten Massenwirkung zu suchen, sondern der Paragraph enthält die Erörterung der besonderen Verhältnisse bei der Bildung saurer Salze und dergleichen.

In einem besonderen Abschnitt wird die Methode auseinandergesetzt, mittelst welcher die Reihenfolge der Affinitäten bestimmt wird. Sind a, b, c, d, e verschiedene Stoffe, deren Anziehung zu einem Stoff A man bestimmen will, so löst man die Verbindung A d in Wasser auf, fügt etwas von e hinzu und beobachtet den Erfolg, der entweder sofort, oder erst nach Stunden, vielleicht erst beim freiwilligen Verdampfen zur Trockne oder beim Zusatz von Weingeist eintritt. Ist ein Niederschlag entstanden, so muss man ihn untersuchen, ob er wirklich die Verbindung A e darstellt. Auch ist der Versuch mit grösseren Mengen von e zu wiederholen. Besondere Massnahmen sind zu treffen, wenn e unlöslich ist.

In ähnlicher Weise ist das Verhalten der Verbindung A d gegen c, b und a zu erforschen, ferner das der Verbindungen A c, A b und A a gegen die anderen Stoffe. Enthält die Reihe n Glieder, so sind $n(n-1)$ Versuche erforderlich, um die Reihenfolge zu ermitteln; ferner ist mit denselben Stoffen eine Anzahl entsprechender Versuche auf trocknem Wege, in Tiegeln oder Retorten, auszuführen.

Bergmann hat zwar die „Herculesarbeit" der von ihm auf 30000 berechneten Versuche zur vollständigen Aufstellung der Affinitätstafeln der berücksichtigten 59 Stoffe nicht ausgeführt, aber immerhin ein sehr reichliches Material zusammengetragen, welches er in zahlreichen Tabellen übersichtlich niedergelegt hat. In diese Einzelheiten einzugehen, ist hier nicht der Ort.

An der Kritik der Verwandtschaftslehre, wie sie sich in Gestalt der Verwandtschaftstabellen darstellte, hat es indessen auch zu jener Zeit nicht gefehlt. Gehler berichtet darüber in der ersten Ausgabe seines physikalischen Wörterbuches[1]): „Daher hatte der Graf von Buffon (Suppl. à l'hist. nat. I, Paris 1775) den Chymisten den Vorwurf gemacht, dass sie ebensoviele besondere kleine Verwandtschaftsgesetzchen annähmen, als es bei den Verbindungen und Trennungen der Körper besondere Fälle gebe; und Monnet (Traité de la dissolution des métaux, 1775) hatte das ganze System der Verwandtschaften ein schönes Hirngespinnst genannt, das mehr zum Vergnügen der chemischen Scholastiker, Schwätzer [illegible]er, als zur wahren Aufnahme der Wissenschaft diene

[1]) Gehlers physikalisches Wörterbuch 4, 478. Leipzig 1791.

— in welchem Tone auch schon Baron in seinen Noten zu Lemerys Cours de chymie (Paris 1756) von den Verwandtschaften gesprochen hatte. Macquer macht sich ein eigenes Geschäft daraus, das Unanständige dieses Tones zu zeigen, und die Verwandtschaftslehre zu verteidigen." Auf die gleichen Autoren beziehen sich auch die erbitterten Äusserungen von Morveau (a. a. O. S. 75): „Ich darf es hier nicht verheimlichen, dass auch in der neuesten Zeit einige Chemiker, welche eine Reihe wohlgeordneter Beobachtungen mit einem von der Einbildungskraft erzeugten System verwechseln, oder zu verwechseln affektieren, sich des bitteren Spottes über die von ihnen so genannten Tabellendrechsler nicht haben enthalten können; aber dergleichen Behauptungen verdienen in unserer Geschichte nur Erwähnung, um diejenigen, welche sich vielleicht in der nämlichen Versuchung fühlen, ihre Augen dem Lichte zu verschliessen, auf die so wohlthätige Tugend der Bescheidenheit aufmerksam zu machen, und es thut mir leid, dass der berühmte Macquer solche Schriftsteller seiner Aufmerksamkeit gewürdigt hat, welche gewiss sonst nichts von der ewigen Vergessenheit hätten retten können, als eben seine Würdigung."

4. **Zusätze.** Die Bergmannschen Aufstellungen der einfachen und doppelten Wahlverwandtschaft wurden bald vermehrt[1]). Von geringer Bedeutung war die Hinzufügung der vielfachen Wahlverwandtschaft, wichtig dagegen die Aufstellung der reciproken Wahlverwandtschaft, welche Macquer 1778 einführte. Sie findet statt, wenn bei der doppelten Wahlverwandtschaft geringe Verschiedenheiten der Umstände die Vorgänge bald in einem, bald im entgegengesetzten Sinne verlaufen lassen.

Affinitas producta liegt nach Gren (1794) vor, wenn ein Stoff A zu einer Verbindung BC Verwandtschaft hat, ohne solche zu den getrennten Bestandteilen A oder B zu zeigen.

Endlich wurden Fourcroy und Vauquelin durch eine Reihe beobachteter Thatsachen zur Aufstellung eines eigentümlich widerspruchsvollen Begriffs, der affinité disposante oder prädisponierenden Wahlverwandtschaft geführt. Sie ist wirksam, wenn ein chemischer Vorgang, welcher zwischen vorhandenen Stoffen eintreten könnte, erst dann stattfindet, wenn ein anderer Stoff hinzugefügt wird, welcher zu einem der möglichen Produkte Verwandtschaft hat. So erklärte man früher die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Zink. Das Zink kann bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zersetzen, um Zinkoxyd zu bilden. Kommt aber Schwefelsäure dazu, welche zu dem (noch nicht

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, 305.

vorhandenen) Zinkoxyd Verwandtschaft hat, so prädisponiert sie das Zink zur Wasserzersetzung, damit das entstehende Zinkoxyd die Verwandtschaft der Schwefelsäure befriedigen kann.

5. **Adhäsion und Affinität.** Einen allerdings erfolglos gebliebenen Versuch, an die Stelle der blossen Reihenfolge in den Verwandtschaftstabellen bestimmte Zahlenwerte zu setzen, hat Guyton Morveau gemacht, der für eine 1786 in Paris herausgegebene „Encyclopédie méthodique de chymie" einen Artikel über Adhäsion und Affinität [1]) ausarbeitete, dessen Grundgedanke war, dass sich die Stärke der chemischen Verwandtschaft durch die Stärke des Zusammenhanges zwischen den Stoffen müsse messen lassen, welche diese Verwandtschaft zu einander haben. Um dies auszuführen, benutzte Morveau die sogenannten Adhäsionsplatten. Bereits 1713 hatte Brook Taylor bei Gelegenheit einiger Versuche über das Aufsteigen von Wasser zwischen ebenen Platten Bestimmungen über das Gewicht gemacht, das zum Abreissen ebener Platten von Flüssigkeiten erforderlich ist. Morveau überzeugte sich, dass nicht, wie Lagrange behauptet hatte, der Druck der Luft die Ursache des Zusammenhanges der Platte mit der Flüssigkeit war [2]), und fand gleichzeitig, dass je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit verschiedene Gewichte dazu erforderlich waren. Dies genügte, um die Überzeugung in ihm zu erwecken, dass er eine Methode zur Messung der chemischen Verwandtschaft gefunden habe, „denn da die Kraft der Adhäsion notwendig mit den Berührungspunkten im Verhältnis stehen muss, und die Menge der Berührungspunkte in der Adhäsion eines flüssigen Körpers mit einem festen bei gleichen Oberflächen nur nach der verschiedenen Gestalt [3]) der Bestandteile verschieden sein kann, so führt uns auch die Abweichung in den Resultaten auf eine Ursache, welche mit der Ursache der Verwandtschaften viel Ähnlichkeit hat, und unter diesen Umständen durch Gewicht oder Vergleichung zu bestimmen wäre.

„Ich gestehe gern mit dem berühmten Kirwan, dass man diese Methode zur Berechnung der Verwandtschaften nicht allgemein machen kann; aber dieses Übel ist in der Natur der Sache gegründet. Die Methode selbst ist ohne Zweifel in allen den Fällen richtig, wo sie nur anwendbar ist; sie führt die Berechnungen auf einen sicheren, wenigstens

---

[1]) Deutsch in: Des Herrn Guyton Morveau . . . allgemeine und praktische Grundsätze der chemischen Affinität oder Wahlanziehung . . . herausgegeben von Dr. S. F. Hermbstädt, Berlin 1794.

[2]) Observations sur la Physique . . . de Rozier, I, 172. 1773.

[3]) Man erkennt hier, in welchem Masse bereits die Hypothese Buffons (S. 9) als unzweifelhaftes Dogma angesehen wird.

einfachen Grund zurück, und ihre Resultate müssen Lehrsätze unterstützen und berichtigen, welche man aus anderen Prinzipien gefolgert hat.

„Kurz, sie zeigt uns bis jetzt den vollständigen Beweis von den wichtigen Wahrheiten: dass Adhäsion und Verwandtschaft von einer und derselben Ursache abhängen, dass sie den nämlichen Gesetzen unterworfen sind, und nur von einander abweichen, je nachdem durch die verschiedene Figur der Körper, die einander anziehen, die Menge der Berührungspunkte vermehrt oder vermindert wird.“

Es ist nicht ohne Interesse, zu verfolgen, wie schnell in der vorstehenden Auseinandersetzung der Weg von der Vermutung einer Möglichkeit bis zu der Behauptung der unzweifelhaften Richtigkeit des fraglichen Satzes zurückgelegt wird. Morveau hat indessen (a. a. O.) auch den Versuch gemacht, seinen Satz experimentell zu begründen, indem er gleich grosse Platten von verschiedenem Material auf Quecksilber schwimmen liess und das zum Abreissen erforderliche Gewicht bestimmte; er fand folgende Tabelle:

Gold	446	Gran
Silber	429	„
Zinn	418	„
Blei	397	„
Wismuth	372	„
Zink	204	„
Kupfer	142	„
Spiessglanzkönig	126	„
Eisen	115	„
Kobalt	8	„

„Wenn man nun die Ursachen untersucht, worin diese beträchtlichen Abweichungen begründet sein mögen, so sieht man bald ein, dass der Druck der Luft keinen Teil daran haben konnte, weil er bei allen Versuchen derselbe war. Auch die Glätte der Oberflächen trägt nichts zur Verstärkung der Anhängung bei . . . Die Abweichungen gründen sich endlich auch nicht auf verschiedene Dichtigkeit . . . Welcher Ordnung werden wir also diese Erscheinungen unterwerfen können? Die Ordnung der Verwandtschaften wird uns zur Regel dienen; d. h. im gegenwärtigen Falle die Stufenleiter der grösseren oder geringeren Auflöslichkeit der Metalle in Quecksilber. Das Gold amalgamiert sich am schnellsten und behauptet auch den ersten Rang in der Adhäsionstabelle; Eisen und Kobalt sind in Quecksilber unauflöslich, und sind die letzten in der Reihe.

„Aus dieser Übereinstimmung, welche gewiss nicht ein Werk des Zufalls ist, lassen sich Folgerungen herleiten, welche die Theorie der

chemischen Erscheinungen in ein grosses Licht setzen. Man sieht klar, dass sie alle von derjenigen allgemeinen Eigenschaft der Materie abhängen, die wir Anziehung nennen; dass diese unveränderliche, immer denselben Gesetzen unterworfene Eigenschaft nach den Entfernungen und Näherungen, welche in der Mannigfaltigkeit der elementaren Formen ihren Grund haben, verschiedene Wirkungen hervorbringt; dass bei der Berührung jeder Materie Adhäsion stattfindet, dass die Adhäsion die erste Wirkung, oder besser, den ersten Augenblick der Verwandtschaft ausmacht, dass die Verwandtschaft nichts anderes ist, als ein so hoher Grad der Adhäsion, dass er völlige Auflösung der kleinsten einander berührenden Teile hervorzubringen vermag; mit einem Wort: dass man die Verhältnisse der Verwandtschaften durch die Verhältnisse der Adhäsionen auszudrücken vermag."

Um bei sich und seinen Lesern den Eindruck des Leichtsinnes in den Schlussfolgerungen abzuschwächen, welchen die vorstehenden Darlegungen notwendig hinterlassen müssen, verfehlt Morveau nicht, zu bemerken, dass noch sehr viel geschehen müsse, um die Theorie durchzuführen. Es ist dies das bekannte Arsenal schlechter Hypothesen: zuerst die Versicherung, dass die aufgewiesenen Beziehungen „unmöglich zufällige sein können", sodann der Wechsel auf die zukünftig zu erhoffenden Ergebnisse der Theorie. In dieser letzten Beziehung lagen allerdings sehr mannigfaltige Versuche von Achard [1]) vor, welche ausdrücklich zum Zweck der Anwendung der Methode angestellt waren; indessen lässt eine weitläufige Diskussion dieser Messungen durch Morveau die Sache schliesslich auf dem früheren unbestimmten Standpunkte, und von wirklichen Ergebnissen dieser Versuche in dem erwarteten Sinne ist nicht die Rede.

Guyton Morveau hat indessen dennoch eine Zahlentabelle der chemischen Verwandtschaften aufgestellt, zu der er allerdings auf einem ganz anderen Wege gelangt ist. Von Elliot war 1782 ein Versuch gemacht worden, bei der doppelten Zersetzung zweier Salze für die dabei wirksamen Verwandtschaften Zahlen aufzustellen, welche die Bedingung erfüllen, dass ihre Summe für die sich thatsächlich verbindenden Stoffe grösser wird, als für die sich trennenden. So setzt er die Kraft zwischen Alkali und Schwefelsäure = 9, zwischen Silberkalk und Salpetersäure = 2, Salpetersäure und Alkali = 8, Schwefelsäure und Silberkalk = 4. Da $8 + 4 > 9 + 2$, so findet Zerlegung statt, und es bildet sich salpetersaures Alkali und schwefelsaures Silber.

---

[1]) Chemisch-physische Schriften, S. 357. 1780.

Nach dem gleichen Schema hat nun Morveau die folgende Tabelle zusammengestellt (a. a. O. S. 139), die nach ihm in der oben angegebenen Weise die Zersetzungen vorausberechnen lässt.

	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure	Luftsäure
Schwererde	66	62	36	28	14
Vegetab. Alkali	62	58	32	26	9
Mineralalkali	58	50	31	25	8
Kalk	54	44	21	19	12
Flücht. Alkali	46	38	21	20	4
Bittererde	50	40	22	17	6
Alaunerde	50	36	18	15	2

Indessen erfüllen diese Zahlen doch nur ziemlich unvollkommen ihren Zweck; wie denn Morveau selbst sie mit den Worten begleitet: „Nur vergesse man nicht, dass ich sie bloss für hypothetische, durch Vergleich entstandene Bestimmungen ausgebe, welche ich mir zu verändern und zu berichtigen vorbehalte, sobald ich dazu Gelegenheit habe."

Diese Gelegenheit hat sich nicht gefunden; die ganze Idee der Verwandtschaftstabellen überlebte das hier erreichte Entwicklungsstadium nicht lange, wenn auch ihre Ausläufer sich noch bis in die Spannungsreihe von Berzelius, ja bis in moderne thermochemische Ansichten hinein verfolgen lassen.

6. **Versuch einer Aufstellung von Verwandtschaftsgesetzen.** Um ein Bild von dem damaligen Stande der Verwandtschaftslehre zu geben, seien aus der Arbeit von Guyton Morveau die von ihm aufgestellten Gesetze der Verwandtschaft mitgeteilt, von denen er freilich selbst bemerkt, dass nur die wenigsten den Namen der Gesetze im strengsten Sinne verdienen. Diese sechs Gesetze lauten:

I) Corpora non agunt, nisi fluida. Es giebt keine chemische Vereinigung, wenn nicht einer der Körper so flüssig ist, dass seine kleinsten Teilchen sich der Verwandtschaft unterwerfen, welche sie von der Nähe zur Berührung bringt.

II) Die Verwandtschaft findet nur zwischen den kleinsten integrierenden Teilchen der Körper statt. Hierzu wird bemerkt: Dieses Gesetz gehört zu den allgemein angenommenen, und erfordert keine weitere Erklärung.

III) Aus der Verwandtschaft eines Stoffes mit einem anderen darf man nicht auf die Verwandtschaft schliessen, welche eine aus beiden Substanzen mit einem Übermasse der einen zusammengesetzte Masse äussert. Die Bemerkung dient dazu, um den Einwendungen zu begegnen, die auf Grund der Er-

scheinungen der Massenwirkung gemacht werden können. Letztere waren damals nicht mehr unbekannt, wenn auch ihre gesetzmässige Erfassung erst später angebahnt wurde; schon Bergmann hatte einigermassen auf die hier vorkommenden „Ausnahmen" hingewiesen (S. 29).

IV) Die Verwandtschaft der Verbindung wirkt nur, insofern sie die Verwandtschaft der Kohäsion überwiegt.

V) Zwei oder mehrere Körper, welche sich durch die Verwandtschaft der Zusammensetzung mit einander verbinden, bilden ein Ganzes, welches neue Eigenschaften besitzt, die von den Eigenschaften, welche einem jeden dieser Körper vor der Verbindung zukamen, völlig verschieden sind. An diesen Satz fügt Guyton Morveau eine lange Auseinandersetzung, in welcher er geschichtlich die Wandelung der Ansichten über diesen Gegenstand darlegt (vgl. S. 3). Noch Stahl war der Ansicht gewesen, dass die Eigenschaften der Bestandteile in der Verbindung vorhanden sein müssen, und umgekehrt aus den Eigenschaften der letzteren auf die enthaltenen Bestandteile zu schliessen ist. Auch Macquer hat sich prinzipiell zu der gleichen Meinung gehalten; er hat aber gleichzeitig mit Nachdruck auf die häufig sehr starke Veränderung hingewiesen, welche die Eigenschaften der Bestandteile in der Verbindung erfahren. Bergmann hat den ersten Satz bereits im wesentlichen aufgegeben und legt mehr Gewicht auf das Auftreten neuer, als die Erhaltung der alten Eigenschaft; Morveau führt eine ganze Reihe von Beispielen an, welche den letzteren Umstand beweisen.

Vom Standpunkte der Atomistik, der jene Forscher alle anhingen, wird man die Erhaltung der Eigenschaften in der Verbindung für das Naturgemässere halten müssen. Denn schliesslich sind die Elemente doch nur durch ihre Eigenschaften gekennzeichnet und von einander unterschieden; nimmt man also an, dass in den Verbindungen die Elemente noch enthalten seien, so muss man auch ihre Eigenschaften als erhalten voraussetzen. Durch eine lange Gewöhnung an den Widerspruch, den hier die Erfahrung gegen diese Voraussetzung zeigt, ist das Bedenken, das in dieser Thatsache gegen die Atomhypothese selbst liegt, so völlig aus dem Bewusstsein der Chemiker herausgetreten, dass es im Gegenteil einige Mühe kostet, das Vorhandensein eines Widerspruchs hier überhaupt zum Bewusstsein zu bringen. [illegible] geht nicht darauf ein, zu erklären, wie vom Standpunkte [illegible] solches Verhalten überhaupt denkbar ist, sondern legt [illegible]esslich auf die Hervorhebung der Thatsache. Diese [illegible] auf den heutigen Tag in den Einleitungen der

chemischen Lehrbücher wiederholt, auf den vorhandenen Widerspruch gegen die meist gleichzeitig vorgetragene Atomhypothese wird dabei niemals Rücksicht genommen.

VI) Die Verwandtschaften erfordern einen gewissen Zustand der Temperatur, welche ihre Einwirkung langsamer oder schneller macht, vernichtet oder verstärkt. Dieser Satz ist der Ausspruch der zuerst von T. Bergmann wissenschaftlich berücksichtigten Veränderlichkeit der chemischen Vorgänge mit der Temperatur.

7. **Die Massenwirkung.** In der Entwicklung der Wissenschaft sind entscheidende Fortschritte nicht allein dadurch bedingt, dass neue Thatsachen aufgefunden und neue Ideen ausgesprochen werden, sondern nicht minder häufig dadurch, dass Annahmen, welche stillschweigend gemacht wurden und als selbstverständlich galten, in Frage gezogen werden. Die alten Anschauungen über die Natur und Wirkungsart der chemischen Verwandtschaft hatten in T. Bergmann ihre mustergiltige Darstellung und Vollendung gefunden. Die Affinitätslehre schien abgeschlossen: da wurde ihre ausdrücklich ausgesprochene und stets als zweifellos festgehaltene Grundlage erschüttert und als unhaltbar erwiesen. Der neue Gedanke, welcher die älteren Ansichten über den Haufen warf, ist die Erkenntnis von dem Einfluss der Menge auf das Ergebnis eines chemischen Vorganges. Zuerst wurde dieser Gedanke von Wenzel ausgesprochen, ohne dass sein revolutionärer Charakter eingesehen worden wäre; obwohl dieser Forscher sogar das Grundgesetz der Massenwirkung eingesehen hatte, unterliess er gänzlich, die entsprechenden Schlüsse zu ziehen. Dieser weitere wesentliche Schritt wurde etwas später durch Claude Louis Berthollet gethan.

8. **Wenzels „Lehre von der Verwandtschaft der Körper".** Im Jahre 1777 erschien von dem früheren Buchbindergesellen und späteren sächsischen Staatschemiker Karl Friedrich Wenzel ein Werk, Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper, in welchem ein erster Ausspruch richtiger Gesetze der chemischen Verwandtschaft enthalten ist. Dieses Werk war durch ein Versehen von Berzelius zu einem Ruhme gekommen, der ihm nicht gebührt (I, 12): als Entdecker der stöchiometrischen Grundgesetze hatte er an Richters Stelle Wenzel und als Quelle dafür das Werk genannt, von dem hier die Rede ist. Zum Entgelt dafür ist es erst der neuesten Zeit vorbehalten geblieben, ein wirkliches und erhebliches Verdienst Wenzels zu erkennen: wir müssen ihn als den ersten Entdecker des Massenwirkungsgesetzes bezeichnen.

Wenzels Buch[1]) beginnt mit einer Darlegung der allgemeinen Gesetze und Ursachen der chemischen Verwandtschaft. Als hypothetische Ursache der Verschiedenheiten, welche sich bezüglich dieser Eigenschaft zeigen, nimmt er im Anschluss an Buffon (S. 9) die verschiedene Gestalt der Körperteilchen an, ohne indessen zu versuchen, in bestimmten Fällen diese Gestalt genauer zu ermitteln. Vielmehr gelangt er zu seinem Schlusse durch eine Art Eliminationsverfahren: er betont, dass keine andere Art der Verschiedenheit der Teilchen angebbar sei, als die der Gestalt, um die thatsächlich vorhandene Mannigfaltigkeit darzustellen. Die dieser Überlegung zu Grunde liegende Voraussetzung, dass die Ursache der Verschiedenheiten ausschliesslich auf mechanischem Gebiete gesucht werden müsse, erscheint ihm offenbar so selbstverständlich, dass er ihre Zulässigkeit gar nicht erst zu erörtern Anlass nimmt.

Um nun, nachdem er in für ihn genügender Weise die „Ursache" der verschiedenen Verwandtschaftsgrade festgestellt hat, ihre Gesetze zu ermitteln, stellt Wenzel folgende Überlegung an[2]): „Stellen wir uns eine Anzahl Körper, die sich alle mit einem gemeinsamen Auflösungsmittel zu verbinden fähig sind, nach der Ordnung, wie ihre Verwandtschaft zu- oder abnimmt, vor, so erblicken wir z. B. bei den alkalischen Salzen, Erden und Metallen mit der Salpetersäure folgende Reihe. Die Salpetersäure äussert eine grosse Verwandtschaft zur Schwererde, eine geringere zum Gewächsalkali und Mineralalkali, eine noch geringere mit der Kalkerde, dem Ammoniak, der Talkerde, den Metallen u. s. w. Dieses lehrt die Erfahrung, aber man befindet sich in keiner geringen Verlegenheit, wenn man, ohne vorher die Ursache der Verbindung überhaupt recht einzusehen, den Grund von dieser Ordnung angeben soll; denn man mag jene Reihe betrachten, wie man will, so sieht man, dass sich die Verwandtschaft weder nach dem Verhältnis der Dichtigkeit der Körper untereinander selbst, noch nach ihrer übereinstimmenden Dichtigkeit mit dem Auflösungsmittel, noch nach der Menge, in welcher ein jeder, wie in der Folge soll gezeigt werden, aufgelöst wird, noch nach ihrer Härte oder dergleichen richtet, weil in jedem dieser Fälle ganz anders geordnete Reihen zum Vorschein kommen, davon keine mit der Erfahrung übereinstimmt.

„Wir haben aber schon bemerkt, dass sich eine jede Verbindung der Körper, wegen der Figur ihrer Teilchen, auf statische Gesetze

---

[1]) Die obenstehenden Angaben beziehen sich auf die dritte (wortgetreue) Ausgabe des Buches, welche durch D. H. Grindel, Apotheker zu Riga, besorgt wurde (Dresden, 1800).

[2]) § 25, S. 27, a. a. O.

gründet, und da ist erwiesen, dass die Bewegung einer Last um so langsamer erfolgt, je geringer die Kraft im Vergleich mit der Last wird. Wenden wir nun diesen Satz auf gegenwärtigen Vorfall an, so können wir uns eine Anzahl Körper als verschiedene Lasten, und ihr gemeinschaftliches Auflösungsmittel als eine Kraft vorstellen, die auf die eine geschwinder oder langsamer, als auf die andere wirkt. Es folget daher, dass je schneller das gemeinschaftliche Auflösungsmittel mit einem Körper sich vereinige, desto grösser muss auch der Grad der Verbindung sein, und daraus entspringt dieses Gesetz: Die Verwandtschaft der Körper mit einem gemeinschaftlichen Auflösungsmittel ist umgekehrt, wie die Zeiten der Auflösung.

„Dass sich dieser Satz sehr wohl mit der Erfahrung verträgt, erhellt daraus: man lässt sich von dem reinsten Silber, Kupfer, Blei und denen übrigen Metallen kleine Cylinder drehen, die ganz genau gleiche Höhen und Grundflächen haben, und überzieht sie alle mit einem geschmolzenen Bernstein, oder anderen festen Lack so, dass von jedem nur die eine Fläche frei bleibt, worauf das gemeinschaftliche Auflösungsmittel wirken kann. Von diesem Auflösungsmittel wägt man soviel gleiche Teile ab, als man Cylinder hat, und setzet alle diese kleinen Gefässe in ein grosses, das mit Wasser angefüllt ist, damit alle in einerlei Grad der Wärme beständig erhalten werden können. Man legt darauf die Cylinder in die kleinen Gefässe, und setzt sie alle eine beliebige Zeit, jedoch keinen länger, als den anderen, der Wirkung des Auflösungsmittels aus, welches man nach einer guten Uhr wohl bemerken muss. Es kommt hier nicht darauf an, ob sich viel oder wenig von den Cylindern auflöse, sondern man hat nur Sorge zu tragen, dass das Auflösungsmittel gleich stark ist, und bei gleichem Grad der Wärme in gleichen Zeiten auf gleiche Flächen wirkt. Wenn dieses so genau als möglich ist beobachtet worden, und man wägt die nach der Auflösung übrig gebliebenen und von Überzuge befreiten Reste der Cylinder, so kann man nicht nur durch Rechnung finden, wie lange die ganze Auflösung eines Cylinders unter den gedachten Bedingungen gedauert hätte, wenn zugleich von dem Auflösungsmittel nur gerade so viel, als zur gänzlichen Auflösung eines jeden dieser Metalle erfordert wird, wäre angewendet worden, sondern man sieht daraus auch offenbar, dass sich die Verwandtschaft der Körper mit dem Auflösungsmittel genau nach den Zeiten der Auflösung richtet.

„Es ist hierbei aber noch zu erinnern, dass man zugleich bei dieser Untersuchung auf die Bedingungen zu sehen hat, unter welchen ein jedes Metall aufgelöst wird; denn wenn man z. B. einen Cylinder von

Blei mit einem von Zink, Silber, Wismuth u. s. w. in eine starke Salpetersäure zugleich legen wollte, so würde sich zwar ein Teil von diesen, nichts aber von jenem auflösen, weil nur eine sehr schwache Salpetersäure zur Auflösung des Bleis erfordert wird. Daher ist es nötig, dass man den zum Blei bestimmten Anteil dieser Säure nach Befinden mit vier oder sechs Teilen Wasser verdünnen, aber auch diesem Metall dafür gerade um so viel länger Zeit lassen muss. Denn wenn eine Säure in einer Stunde eine Drachme von Zink oder Kupfer auflöst, so braucht eine halb so starke Säure zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und die Wärme in allen diesen Fällen gleich bleiben."

An diese Auseinandersetzungen schliesst Wenzel die Erörterung gewisser Widersprüche, welche sich gegen seine Ansichten daraus ergeben, dass in manchen Fällen zwischen denselben Stoffen die Verwandtschaften im entgegengesetzten Sinne wirken. So treibt z. B. Schwefelsäure die Salpetersäure aus dem Salpeter beim Destillieren aus; giesst man aber Salpetersäure auf „vitriolisierten Weinstein" (Kaliumsulfat), so krystallisiert nach einiger Zeit Salpeter aus, „von welchem sich die Vitriolsäure, wenn man sich einige Mühe geben will, fast ganz rein wieder absondert". Zur Erklärung solcher Ausnahmen weist Wenzel auf die Mitwirkung des „Feuers" hin, dessen Verwandtschaft sich als Zusatzglied zu den anderen Verwandtschaftswerten geltend mache. Man würde irren, wenn man hier eine Vorausnahme des später von Berthollet entwickelten Gesichtspunktes vermuten wollte, dem zufolge die durch die Wärme bewirkte Änderung des Aggregatzustandes im Sinne einer Entfernung eines der Stoffe aus dem Reaktionsgebiete wirksam ist. Wenzel betrachtet vielmehr das Feuer wie eine Materie, die ähnlichen Verwandtschaftsgesetzen unterliegt, wie die wägbaren Stoffe. Es ist dies eine Auffassung, die um jene Zeit allgemein verbreitet war, und insbesondere in Lavoisier einen eifrigen Vertreter gefunden hatte.

Der übrige Teil von Wenzels Buch ist mit Bestimmungen der Gewichtsverhältnisse, in welchen die verschiedenen Säuren sich mit den Basen zu Salzen vereinigen, angefüllt.

In den vorstehenden Darlegungen Wenzels ist der Ausspruch zweier wichtigen Gesetze enthalten. Zuerst ist der Gedanke, die Grösse der chemischen Verwandtschaft aus der Geschwindigkeit entsprechender Vorgänge unter übereinstimmenden Bedingungen zu erschliessen, vollkommen sachgemäss und hat in unserer Zeit nicht nur seine Bestätigung, sondern [illegible] che Anwendung gefunden. Ferner aber ist in den [illegible] unzweideutiger Ausspruch des Gesetzes der [illegible] enthalten. Der Satz, dass die Stärke

der chemischen Wirkung proportional der Konzentration des wirkenden Stoffes ist, darf als das allgemeinste Gesetz der chemischen Verwandtschaft bezeichnet werden, und Wenzel als der Entdecker desselben.

Allerdings darf nicht verschwiegen werden, dass Wenzel über die experimentelle Ausführung seines Planes keinerlei Nachricht giebt, so dass es zweifelhaft erscheint, ob er wirklich Versuche über den Gegenstand angestellt hat. Andererseits geht er so weit auf die zu beachtenden Einzelheiten ein, dass es doch den Eindruck macht, als hätte er sich praktisch mit der Sache beschäftigt, und sei nur nicht zu so übereinstimmenden Ergebnissen gekommen, dass er sie hätte veröffentlichen mögen.

Ein Wort verdient noch der Weg, auf welchem Wenzel zu der von ihm angegebenen Methode gelangt ist. Wie aus den Sätzen auf S. 37 ersichtlich, ist es die mechanische Analogie, welche ihn zu der Vermutung geführt hat, dass die chemischen Geschwindigkeiten ebenso ein chemisches Kraftmass abgeben, wie die mechanischen Geschwindigkeiten ein mechanisches Kraftmass. In diesem Falle hat sich die Analogie als richtig erwiesen, doch hat sich gerade in diesem Gebiete später herausgestellt, dass eine Weiterführung der Analogie (z. B. auf Beschleunigungen) zu ganz falschen und unbrauchbaren Ergebnissen führt. Diese Erscheinung, dass eine falsche Theorie richtige Resultate giebt, begegnet dem Geschichtsforscher in der Wissenschaft sehr oft. Sie rührt daher, dass für die Aufstellung solcher Analogien meist wirkliche Übereinstimmungen gewisser Seiten der verglichenen Verhältnisse den Anlass gegeben haben. Wird nun die Analogie fortgeführt, so ist immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, dass auch an den neuen Punkten die Übereinstimmung besteht, und dann ist das entsprechende Ergebnis richtig. Früher oder später kommt allerdings unfehlbar eine Stelle, wo die Übereinstimmung aufhören muss, und dann führt die Analogie in die Irre. Dass dieses letztere Ereignis mit Notwendigkeit eintreten muss, lässt sich mit Sicherheit sagen; leider besteht aber kein Anhalt dafür, wann und an welcher Stelle es eintreten wird, und die Ermittelung dieser Stelle verbraucht häufig viel mehr wissenschaftliche Energie, als vorher durch die Benutzung der Analogie erspart war. Somit erscheint die Anwendung solcher Analogien wissenschaftlich nur für die Zwecke der Forschung, als Führer zu neuen experimentellen Fragen, nicht aber zu Zwecken der Systematik oder der Lehre gerechtfertigt.

9. **Claude Louis Berthollet.** Während Wenzel zwar das Prinzip der Massenwirkung richtig ausgesprochen, es aber nicht weiter zur Er-

klärung chemischer Vorgänge oder zur Kritik der üblichen Ansichten über die Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft benutzt hat, sind diese beiden wesentlichen Schritte zur wissenschaftlichen Verwertung des Grundgedankens in für jene Zeit sehr hervorragender Weise durch C. L. Berthollet gethan worden. Berthollet hat wahrscheinlich den Gedanken unabhängig von Wenzel erfasst; ausgestaltet hatte er ihn, als er nach einer ziemlich ausgedehnten praktischen und wissenschaftlichen Thätigkeit Napoleon bei seinem abenteuerlichen Zuge nach Egypten begleitet hatte, und bei seinem Aufenthalte in Kairo, wo er wegen der Gefahr durch feindliche Araber nicht vor die Thore gehen konnte, Musse für wissenschaftliche Überlegungen fand. Seine erste Abhandlung über die chemische Verwandtschaft, die seine neuen Gedanken bereits vollständig enthält, hat er zuerst dem „egyptischen Institut" im Juli 1799 vorgelegt, das von den Napoleon begleitenden Gelehrten gebildet worden war[1]).

Nach einer Darlegung der Ansichten von Bergmann als der entwickeltsten, sagt Berthollet: „Bergmanns ganze Vorstellungsart beruht auf der Voraussetzung, dass die Wahlverwandtschaft eine unveränderliche Kraft von solcher Beschaffenheit sei, dass ein Stoff, der einen anderen aus einer Verbindung abgeschieden hat, nicht wieder selbst durch den verdrängten Stoff abgeschieden werden könne.... Ich habe mir vorgenommen, in dieser Abhandlung zu beweisen, dass die Wahlverwandtschaften nicht als absolute Kräfte wirken, vermittelst deren ein Stoff geradezu aus seiner Verbindung verdrängt werden könnte; sondern dass in allen Zusammensetzungen und Zersetzungen, welche eine Wirkung der Wahlverwandtschaft sind, sich die Basis der Verbindung, d. h. der Stoff, auf welchen zwei andere Stoffe mit entgegengesetzten Kräften wirken, zwischen diesen beiden Stoffen teilt, und dass das Verhältnis der Teilung nicht bloss von der inneren Stärke der Verwandtschaften, sondern auch von der vorhandenen Menge der wirkenden Stoffe abhängig ist, so dass zur Hervorbringung gleicher Grade der Sättigung die Menge ersetzen kann, was der Verwandtschaft an innerer Kraft abgeht.

[1]) Die Abhandlung ist in dem Bd. III der Memoiren des „Nationalinstituts" und in einem besonderen Abdruck (Paris, an IX) erschienen; auch findet sich ein (unvollständiger) Abdruck in den Bänden 36, 37 und 38 der Annales de chimie. In deutscher Sprache wurde diese Abhandlung nebst zwei kleineren über ähnliche Gegenstände 1802 durch E. G. Fischer (Berlin bei G. C. Nauck) herausgegeben und durch ausführliche, recht gute Anmerkungen dem Verständnisse der Leser ... gebracht. Leicht zugänglich ist sie gegenwärtig als Bd. 74 der „Klassiker ...n Wissenschaften", Leipzig 1896.

„Wenn ich behaupte, dass die Kraft der Verwandtschaft durch die Menge ersetzt werden kann, so folgt daraus, dass die Wirksamkeit eines Stoffes nach der Menge geschätzt werden muss, die erforderlich ist, um einen bestimmten Grad der Sättigung hervorzubringen. Ich nenne diese Menge die chemische Masse eines Stoffes und sehe sie als ein Mass der Sättigungskapazität an."

Um diesen Satz durch unmittelbare Versuche zu beweisen, teilt Berthollet eine Reihe von Erfahrungen mit. So wird schwefelsaurer Baryt durch Einkochen mit konzentrierter Kalilösung teilweise zersetzt, da der mit Alkohol zur Entfernung des Kalis ausgezogene Rückstand stark alkalisch (von Baryt) reagiert und beim Ausziehen mit Wasser schwefelsaures Kali erkennen lässt. Ebenso konnte schwefelsaures Kali (zum kleinen Teil) durch Kalk, oxalsaurer Kalk durch Kali oder durch Salpetersäure, phosphorsaurer Kalk durch Kali u. s. w. zerlegt werden, was alles im Widerspruche mit der älteren Ansicht steht. „Wenn man den zersetzenden Stoff nur in geringer Menge anwendet, so erfolgt keine merkliche Wirkung. Wenn ich aber schwefelsauren Baryt wiederholt mit neuen Mengen Kali behandelte, und jedesmal vorher den abgeschiedenen Baryt und das gesättigte Kali durch Auslaugen hinwegschaffte, so kam ich bald dahin, die Zersetzung beinahe vollständig zu machen. Die Wirkung ist also desto grösser, je grösser die Menge des Stoffes ist, den man zur Zersetzung anwendet." Auch an einer Reihe praktischer Erfahrungen der Technik zeigt Berthollet die Allgemeingiltigkeit des Gesetzes von der Beziehung zwischen Menge und chemischer Wirkung.

Dieser einfache Grundsatz erleidet indessen bestimmte Einschränkungen, welche durch den Aggregatzustand der Stoffe gegeben sind. „Wenn Stoffe, die auf einander wirken, ihre ganze Kraft äussern sollen, so ist nötig, dass alle Teile das ihrige zur allgemeinen Wirkung beitragen. Sie müssen sich daher im Zustande der Flüssigkeit befinden. Denn wenn alsdann auch nicht alle Teile gleichzeitig wirken sollten, so können doch die Teile, die am meisten, und die am wenigsten gewirkt haben, leicht in den Zustand einer gleichförmigen Sättigung gelangen, besonders wenn man Wärme und Schütteln zu Hilfe nimmt. Wofern sich kein Niederschlag bildet, gelangt die ganze Mischung bald zu einem ganz gleichförmigen Zustande . . . .

„Wenn derjenige Stoff, durch den man auf eine Verbindung wirken will, unlöslich ist, so ist klar, dass nur ein geringer Teil davon wirken kann. Denn nur die berührten Oberflächen sind es, die wirken können, und sie können nur auf die Teile der Flüssigkeit wirken, die sich in ihrem Wirkungsraume befinden. . . . Hat der Stoff . . . einige Auflös-

barkeit, so hängt seine Wirksamkeit teils von den aufgelösten, teils von den festen Teilen ab. Hieraus folgt aber, dass er nicht im Verhältnis der ganzen angewendeten Menge wirkt.“ Es wird nun weiter auseinandergesetzt, wie sich demgemäss die Fälle gestalten, wenn ein unlöslicher Körper durch den Vorgang in lösliche, oder umgekehrt, wenn lösliche in unlösliche Körper übergehen. „Daraus folgt, dass wenn ein flüssiger Stoff auf einen festen wirkt, oder wenn sich bei der Operation ein Niederschlag bildet, die Wirksamkeit der Flüssigkeit oder ihre chemische Masse nicht durch ihre Gewichtsmenge, sondern durch den Grad ihrer Konzentration bestimmt wird. Die Grenze der Konzentration findet sich da, wo die Flüssigkeit nicht weiter wirken kann, weil der Widerstand der entgegenwirkenden Kraft gross genug geworden ist, um ihr nichts mehr von der Basis der Verbindung abzutreten.“

Ausser der Unlöslichkeit nimmt Berthollet noch die „Kohäsionskraft“ des festen Körpers in Anspruch, „welche seine Teilchen zusammenhält“, und er legt Gewicht darauf, die beiden Dinge zu unterscheiden. Worin der Unterschied eigentlich besteht, tritt aus den Darlegungen keineswegs klar hervor, und wir können von einem Eingehen darauf absehen.

Neben den Einflüssen des festen Zustandes auf das Gleichgewicht sind von Berthollet noch die des gasförmigen in Betracht gezogen worden, die in ähnlicher Weise abändernd in das unmittelbare Ergebnis der Wirkung der Verwandtschaft eingreifen. „Wenn ein Stoff im Augenblicke seiner Abscheidung aus einer Verbindung in den elastischen Zustand übergeht, so trägt der ganze, in Gasgestalt entwichene Teil nichts mehr zum Widerstande bei, und dieser Teil wirkt nicht mehr durch seine chemische Masse. Der entgegengesetzte Stoff kann dann eine vollständige Zersetzung bewirken, und man wird keine grössere Menge davon anzuwenden brauchen, als gerade unmittelbar zu der Verbindung, in welche er gebracht werden soll, nötig ist, oder man wird wenigstens nur einen geringen Überschuss anzuwenden haben.“ Berthollet zeigt, wie sich hierdurch verstehen lässt, warum konzentrierte Schwefelsäure aus Kochsalz alsbald Salzsäure entwickelt, während verdünnte ohne merkliche Wirkung ist. „Man muss daher, wenn ein Stoff im gasförmigen Zustande ist, seine Elastizität als eine Kraft ansehen, welche den Verwandtschaften flüssiger Stoffe entgegen wirkt.“

Auf die gleichen Verhältnisse wird der Einfluss der Temperatur zurückgeführt. Es werden zwei Fälle unterschieden: wo der Einfluss der Erwärmung auf alle beteiligten Stoffe annähernd gleich gross ist, begünstigt die Wärme die gegenseitige Einwirkung, indem sie die Kohä-

sionskraft vermindert. „Wenn aber von zwei auf einander wirkenden Stoffen der eine durch die Wärme viel stärker ausgedehnt wird, als der andere, so muss man die Elastizität, die er erlangt, als eine Kraft ansehen, welche der Verwandtschaft entgegenwirkt, die ihn an den anderen Stoff zu binden strebt. Diese Kraft kann so stark sein, dass sie allein hinreicht, eine bestehende Verbindung zu zerstören." Als Beispiel wird sachgemäss die Zersetzung des Calciumcarbonats in der Hitze angeführt. „Es ist eine Folge von dieser Wirkung des Wärmestoffes, dass alle feuerbeständigen Säuren die flüchtigen aus ihren Verbindungen bei hinlänglich erhöhter Temperatur austreiben ... Wenn daher ein Stoff einen anderen durch die Hilfe der Wärme aus seiner Verbindung vertreibt, darf man nicht schliessen, dass er auch bei gewöhnlicher Temperatur eine stärkere Verwandtschaft habe, sondern man hat den bei der erhöhten Temperatur ausgeschiedenen Stoff nur in die Lage versetzt, in welcher sich ein Stoff bei gewöhnlicher Temperatur befinden würde, der hier die gleiche Elastizität besässe."

Als eine weitere Ursache, welche Trennungen hervorbringen kann, die den gewöhnlichen Verwandtschaftserscheinungen nicht entsprechen, behandelt Berthollet die Efflorescenz. Er war hierzu durch die Vorgänge an den egyptischen Natronseen geführt worden, wo durch die Wechselwirkung zwischen dem Calciumcarbonat des Bodens und vorhandenem Kochsalz unter Beihilfe der Luftkohlensäure sich Natriumsesquicarbonat als Ausblühung abscheidet. Da es sich hier auch nur um die Störung des Gleichgewichts durch Festwerden eines Bestandteiles handelt, so braucht hierauf nicht weiter eingegangen zu werden.

Die Wirkung der Auflösungsmittel sieht Berthollet in der Beseitigung der Kohäsion bei den löslichen Stoffen, wodurch deren Verwandtschaft sich unbehindert bethätigen kann. Dabei macht er aufmerksam, dass man die chemische Wirkung des Lösungsmittels nicht vernachlässigen darf: „Man muss also die Wirkung des Lösungsmittels als eine fremde Kraft betrachten, die man in die Wirkung von zwei oder mehreren Stoffen einmischt. Sie muss die Wirksamkeit der Stoffe durch Überwältigung des Widerstandes der Kohäsionskraft oder Elastizität und durch Vervielfältigung der Berührung mehr befördern, als sie diese durch ihre eigentümliche Wirkung schwächt." Im Falle, dass kein Niederschlag entsteht, betrachtet Berthollet die Gesamtwirkung des Lösungsmittels als Null, weil die einzelnen Wirkungen sich nahe oder ganz aufheben. Bei Niederschlägen muss die mit der Ausscheidung verbundene Veränderung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nach Massgabe des Massenwirkungsgesetzes in Betracht gezogen werden. Auch kann, wenn

ein löslicher und ein sehr unlöslicher Bestandteil in einem Niederschlage verbunden sind, durch das Wasser eine Trennung beider bewerkstelligt werden. Als Beispiel wird das Quecksilbersulfat angeführt, welches durch Wasser in einen sauren und einen basischen Bestandteil gespalten wird. Auch bemerkt Berthollet ganz richtig, dass eine vollständige Trennung der beiden, eben wegen der Gesetze der Massenwirkung, dabei nicht stattfindet, sondern die in Lösung gehende Schwefelsäure Quecksilber, und der Niederschlag Schwefelsäure enthält, nur in entsprechend verschobenen Verhältnissen.

Ebenso sachgemäss findet sich die begrenzte gegenseitige Auflösung zweier Flüssigkeiten geschildert, z. B. Äther und Wasser. „Das Wasser kann nur eine gewisse Menge Äther auflösen, so wie es eine bestimmte Menge eines Salzes auflöst. Ist das Verhältnis des Äthers grösser, so ist die Wirksamkeit des Wassers zu sehr geschwächt, als dass es die gegenseitige Anziehung der Teilchen des Äthers überwinden könnte; daher entsteht ein Widerstand des Äthers gegen das Wasser: er erhält sich abgesondert und löst Wasser auf bis zu dem Punkte, wo die beiden entgegengesetzten Kräfte gleich sind, und wie viel sich von jeder der beiden Auflösungen bildet, hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem beide Stoffe vorhanden sind."

Zum Schlusse des Abschnittes wird eine gute Parallele zwischen der Wirkung der Wärme, insofern sie Vergasung veranlasst, und der Wirkung der Lösungsmittel gezogen.

Nach diesen Voraussetzungen ist es natürlich, dass Berthollet die bis dahin geübten Methoden, die Wahlverwandtschaft zu messen, nicht anerkennen kann. Denn um das Ergebnis irgend einer Umsetzung festzustellen, muss man mindestens einen der entstandenen Stoffe absondern; indem man aber dies thut, verändert man beständig das Verhältnis der übrigbleibenden Stoffe, und dadurch auch das chemische Gleichgewicht zwischen ihnen. Man sieht, dass dies ein prinzipieller Einwand ist; an die Möglichkeit, auch ohne Abscheidung eines Bestandteiles die Anordnung der Stoffe in homogener Lösung zu erfahren, war zu jener Zeit kaum zu denken. Dagegen glaubte Berthollet in den Mengen, in welchen sich die Stoffe gegenseitig bis zur Neutralität sättigen, ein solches Mass zu finden. Der Gedanke ist eine Konsequenz von seinen Grundanschauungen über die Ursache der Verwandtschaft, die er in der allgemeinen Schwere suchte; wir wissen jetzt, dass er irrtümlich ist.

Eine grosse Überlegenheit zeigen Berthollets Ansichten in der Angelegenheit der „doppelten Wahlverwandtschaften" bei der gegenseitigen Umsetzung zweier Neutralsalze. Hier lassen sich alle die mannigfaltigen

Tabellen auf den einfachen Grundsatz zurückführen, dass, wenn irgend eines der möglichen Salze unter den vorhandenen Umständen unlöslich ist, es sich bilden wird. „Man durchlaufe alle bekannten Zersetzungen, welche man der zusammengesetzten Wahlverwandtschaft zuschreibt, und man wird sehen, dass die Erscheinungen, welche man von einem Überschusse gewisser Verwandtschaftskräfte über die entgegengesetzten abgeleitet hat, allezeit von solchen Stoffen herrühren, welche die Eigenschaft besitzen, entweder einen Niederschlag, oder ein Salz, das sich durch Krystallisation abscheiden lässt, zu bilden . . . Die Kalkerde, die Talkerde, der Baryt, die Strontianerde bilden mit der Kohlensäure unauflösliche Salze. Alle auflöslichen Verbindungen dieser Erden müssen daher, wenn man sie mit kohlensauren Laugensalzen mischt, eine Zersetzung erfahren, deren Ergebnis die Niederschlagung der kohlensauren Salze dieser Erden ist . . . Dampft man daher eine wässerige Flüssigkeit ab, in welcher sich mehrere Salze befinden, so sondern sie sich nach der Folge ihrer Löslichkeiten ab; und dies ist das Gesetz, nach welchem sich etwaige Vertauschungen der Basen vorausbestimmen lassen. Da sich aber die Löslichkeit der Salze mit der Temperatur ändert, so ist dieser Umstand bei der Beurteilung in Betracht zu ziehen. Wenn man salpetersaures Kali mit salzsaurem Natron mischt, so krystallisiert in der Kälte salpetersaures Kali aus; beim Eindampfen in der Hitze scheidet sich dagegen salzsaures Natron aus. Es findet also ein Wechsel der Basen statt, denn salpetersaures Natron ist in der Kälte etwas löslicher, als salpetersaures Kali, und andererseits ist umgekehrt salzsaures Kali in der Wärme etwas löslicher, als salzsaures Natron."

Ganz ähnlich werden die Wirkungen der Wärme auf flüchtige Salze bestimmt; auch das [illegible] wird von Berthollet als eine ähnlich wirkende [illegible]

[illegible] den Begriff der resultierenden [illegible] bezeichnet er die Ver[illegible] verglichen mit [illegible] Der Begriff [illegible] mit der mechanischen [illegible] diese Analogie gar [illegible] die Irre [illegible] dieses nichts [illegible] Interesse, dass [illegible] von Berthollet, [illegible] Gründe nichts[illegible]

An diese erste Hauptabhandlung schliessen sich zwei kleinere, die nichts grundsätzlich neues, sondern nur Anwendungen der auseinandergesetzten Betrachtungen auf einige verwickeltere Fälle bringen.

Die gleichen Gedanken, welche Berthollet in den eben erwähnten Abhandlungen ausgesprochen und entwickelt hat, bilden den Inhalt seines berühmten, zwei Jahre später erschienenen Hauptwerkes in zwei Bänden, des Essai de statique chimique (Paris, an XI — 1803). Dies Buch hat das Schicksal mancher bedeutenden Werke gehabt, viel gelobt und wenig gelesen zu werden. Indessen darf auch zugestanden werden, dass die ältere Abhandlung in ihrer unmittelbaren Beziehung auf das Experiment, und in der lebhafteren Sprache der neuen Entdeckung viel angenehmer zu lesen ist, als der Essai in seiner „abgeklärteren“, aber dadurch auch eintönigeren und, kurz gesagt, langweiligeren Darstellungsweise. Inhaltlich sind beide nicht sehr verschieden; nur ist auf den mehr als tausend Seiten des Essai naturgemäss eine sehr viel grössere Anzahl einzelner Thatsachen unter die gleichen Gesichtspunkte gebracht. In seiner Gesamtheit stellt das Werk etwas wie eine physikalische Chemie im heutigen Sinne dar, wie sie sich aus dem Umfange der damals bekannten Thatsachen zusammenstellen liess, und beim eingehenderen Studium findet man eine nicht geringe Anzahl feiner Beobachtungen und Bemerkungen, von denen manche noch heute von Belang ist.

10. **Schicksale der Bertholletschen Theorie.** Es ist eine der merkwürdigsten Erscheinungen in der Entwicklungsgeschichte der Chemie, dass, trotzdem die grosse Bedeutung der von Berthollet ausgesprochenen Ideen sofort anerkannt wurde, diese dennoch keinen Boden fanden und keine Frucht trugen. Das einzige, was ich hierüber ausfindig gemacht habe, ist eine kleine Schrift von Schnaubert[1]), in welcher Einwendungen gegen die Giltigkeit der Versuche erhoben wurden, auf welche Berthollet seine Ansichten gestützt hatte. Sie konnten leicht widerlegt werden[2]). Gleichzeitig hatte Schnaubert auch eigene Versuche angestellt, welche an der wechselseitigen Fällung der Metalloxyde aus ihren Salzen die Richtigkeit der alten Ansichten erweisen sollten. Diese Versuche wurden von Gay-Lussac auf Berthollets Veranlassung wiederholt und erweitert[3]) und führten diesen zu einer allgemeineren Auffassung der hier vorliegenden Erscheinungen.

Zunächst zeigt Gay-Lussac, dass Eisenoxyd durch Eisenoxydul aus

[1]) Unters. der Verwandtschaft der Metalloxyde zu den Säuren, nebst einer Prüfung der neuen Bertholletschen Theorie. Erfurt 1803.

[2]) Ann. de chimie, 49, 1, an XII (1804).

[3]) Ann. de chimie, 49, 21, an XII (1804).

seinen Salzen vollständig gefällt wird; Zinkoxyd fällt das erstere, dagegen nicht das zweite; ebenso verhält sich Kupferoxyd. Rotes Quecksilberoxyd fällt die salzsauren Salze der meisten Metalle. Silberoxyd fällt Kupferoxyd u. s. w. Die Reihenfolge ist eine solche, dass ein Oxyd, welches die Säuren besser neutralisiert, d. h. dessen Salz eine schwächere saure Reaktion hat, solche verdrängt, welche die Fähigkeit der Neutralisation in geringerem Grade besitzen. Den Vorgang fasst Gay-Lussac dabei so auf, dass das besser neutralisierende Oxyd die in dem Salze des anderen vorhandene freie Säure fortnimmt und dadurch etwas vom zweiten Oxyd in der Flüssigkeit unlöslich macht; dieses fällt nieder, die Lösung erhält ihre ursprüngliche Säure, und der Vorgang wiederholt sich, bis alles Oxyd des ursprünglichen Salzes gefällt und die Lösung in ein Salz des hinzugefügten verwandelt ist.

Besonders wird noch betont, dass die Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff mit der relativen Stärke seines Oxyds nichts zu thun hat.

Weiteres ist aus jener Zeit über die Theorie von Berthollet nicht ausfindig zu machen gewesen, und wir werden alsbald an der Geschichte der Affinitätsmessungen sehen, wie lange es dauerte, und wie schwer es hielt, bis die fundamentale Thatsache der Massenwirkung überhaupt dem allgemeinen Bewusstsein der Chemiker geläufig wurde.

Zwei Ursachen zeigen sich bei näherer Untersuchung wirksam. Erstens hatte sich Berthollet in allzu weiter Ausdehnung seiner Grundanschauungen zu Behauptungen über eine allgemeine Unbeständigkeit der Verbindungsverhältnisse zusammengesetzter Stoffe verleiten lassen, welche [illegible] Proust Schritt für Schritt widerlegt wurden (I. 6); [illegible] dieses Irrtums wurde bei vielen auch die Wertschätzung [illegible] Berthollets herabgesetzt.

[illegible] dass zu jener Zeit [illegible] entstanden, deren [illegible] der Gesamtheit der [illegible] ihren Vertretern [illegible] eines einzelnen [illegible] jedenfalls aber be[illegible] grosser Probleme [illegible] Vernach[illegible]

[illegible] Statique chimique [illegible] kurze Zeit [illegible] Gebiet [illegible] Grundlegung der

stöchiometrischen Hauptgesetze und dem Ausbau der Atomhypothese zu. Alle diese Arbeiten standen den eigentlichen Affinitätsproblemen so fern, und ihre Resultate waren dem erwähnten Irrtum Berthollets so entgegengesetzt, dass es nicht Wunder nehmen kann, wie der anfänglich so bedeutende Eindruck jener Ideen alsbald verschwand, ohne Spuren zu hinterlassen.

Nach der Erledigung des Notwendigsten, was die Atomgewichte und die mit ihnen in nächster Beziehung stehenden Angelegenheiten anlangt, war dann in der organischen Chemie ein neues Forschungsgebiet aufgethan, dessen Aufgaben sich in naturgemässer Weise an die eben bearbeiteten anschlossen. Überall aber herrschte neben dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen das Streben nach einer scharfen Systematik vor; man gewöhnte sich derart an den Mangel allmählicher Übergänge, dass dieser Denkweise schliesslich die ältere Bergmannsche Verwandtschaftslehre mehr konform war, als die von Berthollet. Die Affinitätslehre erfuhr so allmählich eine regressive Metamorphose. In der Einleitung zur fünften Auflage seines Handbuches (1852) erklärt L. Gmelin die Massenwirkung für nur scheinbar und führt eine Reihe von experimentellen Gründen gegen sie an; er fasst seine Anschauung folgendermassen zusammen: „Es bleibt Berthollet „das grosse Verdienst, die Affinitätslehre scharfsinnig geprüft und von „einer neuen Seite betrachtet, und auf den Einfluss der Kohäsion und „Elastizität auf die Affinitätsäusserungen die Aufmerksamkeit gelenkt „zu haben. Aber er legte ein zu geringes Gewicht auf die Affinitäts„grösse und ein viel zu grosses auf die Menge, in welcher die Stoffe „einwirken, und auf den Einfluss der Kohäsion und Elastizität. Er „nahm mit Unrecht an, ein sich in fester Gestalt ausscheidender Stoff „trete aus der chemischen Wirkungssphäre, die Stoffe seien nach allen „möglichen Verhältnissen mit einander verbindbar und ein Stoff ver„teile sich zwischen zwei anderen im Verhältnis ihrer chemischen „Masse." Man wird nicht fehl gehen, wenn man die vorstehenden Worte als Ausdruck der Überzeugung der Mehrzahl der damaligen Chemiker betrachtet.

Auch darf man nicht annehmen, dass etwa ein nationaler Gegensatz die Ursache von Gmelins Äusserungen war. Ganz ähnliche Gesichtspunkte wurden beispielsweise von Dumas in seiner Philosophie de chimie geltend gemacht, dem man eine Unterschätzung der Leistungen seiner Landsleute sicherlich nicht vorwerfen kann. Dumas wollte Berthollets Ansichten über die Teilung nur für Säuren und Basen von annähernd gleicher Stärke gelten lassen. In anderen Fällen sollten „die

starken Verwandtschaften ihre Neigung befriedigen, während sie die schwächeren sich unter einander ordnen lassen". Diese ganz in der Luft stehende Ansicht hat bis in die neueste Zeit ihre Vertreter.

11. Die Wiederbelebung der Theorie von Berthollet. Die eingehendere Kenntnis chemischer Vorgänge, die namentlich zu analytischen Zwecken studiert wurden, hat allmählich wieder auf die Beachtung der von Berthollet aufgestellten Beziehungen zurückgeführt. Stets festgehalten wurden sie von Gay-Lussac[1]), dessen wissenschaftliche Entwicklung noch unter dem Einfluss jener Ideen stattfand, und der durch persönlichen Verkehr mit ihrem Schöpfer unmittelbar in sie eingeführt worden war, doch vermochte die Autorität seines Namens nicht sie den Fachgenossen annehmbar zu machen. Den Irrtum Berthollets, dass die Affinität der Säuren durch ihre Sättigungskapazität gemessen werde, hat Gay-Lussac auch schon eingesehen. Dass etwas von der besonderen Natur der Säuren Abhängiges die Teilung einer Base bestimmt, erläuterte er durch folgenden Versuch[2]). Wenn man zu einer mit Lakmus schwach gefärbten Lösung von Borax langsam Schwefelsäure setzt, so bleibt die Farbe blau, bis aller Borax in Biborat verwandelt ist. Von diesem Punkte ab wird der Lakmus weinrot, wie durch Borsäure allein; die Farbe bleibt so, und geht erst in zwiebelrot (die für Schwefelsäure charakteristische Farbe) über, wenn ein Überschuss von Schwefelsäure da ist, selbst wenn man in der Wärme arbeitet, um alle Borsäure in Lösung zu halten. Hiernach wäre es ungenau zu sagen, dass das Natron sich zwischen den beiden Säuren geteilt habe; oder aber, wenn die Teilung wirklich stattgefunden hat (was thatsächlich Gay-Lussacs Meinung war), so sind die Anteile dermassen ungleich, dass der der Schwefelsäure unverhältnismässig viel grösser ist, als der der Borsäure, und dass die Affinität jener zum Natron sehr viel grösser ist, als die der Borsäure.

In der Folge hat dieser Versuch, namentlich in der noch überzeugenderen Form, dass ein Zusatz von Borsäure zu neutralem Natriumsulfat und Lakmus nur die weinrote, nicht die zwiebelrote Farbe hervorruft, seit langer Zeit als Beweisstück gegen die Zulässigkeit von Berthollets Ansichten überhaupt dienen müssen.

Im Anschluss an [illegible] Versuche von Schaubert und Gay-Lussac (S. [illegible]) [illegible] Persoz, Professor in Strassburg, sich mit der Frage der Verteilung eines Oxyds durch ein

[1]) Ann. ch. ph. 30 [illegible] sind bereits (II. 1, 781) angeführt.
[2]) Ann. chim. phys. 49 [illegible]

anderes aus den Salzen beschäftigt[1]). Er kam im allgemeinen zu den gleichen Ergebnissen, vervollkommnete seine Versuche aber durch die genauere Bestimmung der Reihenfolge einer grösseren Anzahl von Oxyden.

Zunächst teilte er diese in zwei Gruppen: die durch Thonerde fällbaren, und die es nicht sind. Von der zweiten Gruppe fand er die Reihenfolge in salzsaurer Lösung wie folgt, indem das stärkste Oxyd vorangeht:

Magnesia
Kobaltoxyd
Nickeloxyd
Quecksilberoxyd
Ceroxydul
Zinkoxyd
Manganoxydul
Eisenoxydul
Uranoxydul
Kupferoxydul.

Die Stellung der beiden letzten war schwierig zu bestimmen, wegen er leichten Oxydierbarkeit der Lösungen. Für die Nitrate gilt die Reihe:

Magnesia
Silberoxyd
Kobaltoxyd
Nickeloxyd
Ceroxydul
Zinkoxyd
Manganoxydul.

Für die schwach basischen Oxyde ergaben sich folgende Reihen:

In Salpetersäure	In Salzsäure
Beryllerde	Zinnoxydul
Thonerde	Beryllerde
Uranoxyd	Thonerde
Chromoxyd	Uranoxyd
Quecksilberoxydul	Chromoxyd
Quecksilberoxyd	Eisenoxyd
Eisenoxyd	Zinnoxyd
Wismuthoxyd.	Wismuthoxyd
	Antimonoxyd.

Als besonders auffällig betont Persoz in dieser Tafel die Stellung s Quecksilberoxyds. Während es sich in Salpetersäure als eine äusserst hwache Base erweist, gehört es in salzsaurer Lösung zu den stärksten. werden Zink- und Manganchlorür durch Quecksilberoxyd zersetzt, ihrend die Nitrate der beiden Metalle unverändert bleiben. „Haben

[1]) Ann. chim. phys. 58, 108. 1835.

diese Erscheinungen die Fähigkeit der Oxyde, die Säuren ungleich zu neutralisieren, als alleinige Ursache? Ich glaube es nicht.“ Zu einer Erklärung dafür ist Persoz freilich nicht gekommen, und sie ist in der That erst auf Grund der letzten Erkenntnisse über die elektrolytische Dissociation der verschiedenen Lösungen möglich geworden.

Zum Schlusse giebt Persoz, ähnlich wie es schon von Gay-Lussac geschehen war, eine Reihe praktischer Anwendungen dieser Thatsachen für die Analyse und für die Präparatentechnik, auf die hier nicht einzugehen ist.

12. **Die Arbeiten von H. Rose.** Viel später sehen wir einen Analytiker, H. Rose, sich den Ideen Berthollets nähern. Schon im Jahre 1842 hatte er gezeigt[1]), dass die Sulfide der Erdalkalimetalle, wie sie durch Reduktion der Sulfate mit Kohle erhalten werden, durch stufenweise wachsende Wassermengen in der Weise zerlegt werden, dass sich Hydroxyd bildet. Die entsprechende Schwefelmenge bleibt mit einem Teil unzerlegten Sulfids bei gewöhnlicher Temperatur zu Sulfhydrid verbunden; kocht man die Lösung, so entweichen mit dem Wasserdampf grosse Mengen Schwefelwasserstoff. Diese Wirkung, bei welcher die geringe Affinitätsgrösse des Wassers nach Massgabe seiner Menge verstärkt erscheint, leitete ihn auf die Erforschung ähnlicher Phänomene hin, und nach zehn Jahren, 1852, erschien eine Reihe von Arbeiten, die die Thatsachen der Massenwirkung, und zwar besonders des Wassers, zur Evidenz brachten.

Rose weist zunächst[2]) auf die grossartigen Wirkungen hin, welche zwei mit so schwachen Affinitäten ausgestattete Körper, wie das Wasser und die Kohlensäure, bei der Umbildung der Erdoberfläche ausüben. Stoffe, welche im Laboratorium nur durch die kräftigsten Reagentien aufgeschlossen werden können, wie Feldspath und Granat, unterliegen ohne weiteres der Verwitterung, d. h. der Zerlegung durch Kohlensäure und Wasser. Im Laboratorium lassen sich diese Erscheinungen nicht verfolgen, da nur bei Anwendung sehr grosser Mengen dieser Stoffe und in sehr langer Zeit die Wirkungen eintreten; man wird indessen Hoffnung haben, ähnliche Erscheinungen an Verbindungen aufzufinden, die durch schwächere Verwandtschaften zusammengehalten werden.

So lässt sich z. B. eine Zerlegung des neutralen schwefelsauren Kalis durch Wasser nicht beobachten, wohl aber eine solche des sauren Sulfats. Eine siedende, nicht gesättigte Auflösung von saurem schwefel-

[illegible] 55, 415. 1842.

[illegible] 545. 1851.

sauren Kali $KHSO^4$ giebt beim Erkalten Krystalle, welche nach der Formel $3 K^2SO^4 + H^2SO^4 + aq$ zusammengesetzt sind. Krystallisiert man diese Substanz um, so erhält man nichts als neutrales Sulfat. Hier ist die fortschreitende Abspaltung der Schwefelsäure aus dem sauren Sulfat infolge der „Verwandtschaft“ zwischen Schwefelsäure und Wasser klar ersichtlich. Gleiche Thatsachen zeigten sich beim sauren Natriumsulfat. Rose macht bei dieser Gelegenheit auf eine ältere Beobachtung von Heumann und Wittstein aufmerksam, nach welcher saures Natriumsulfat, auf Fliesspapier in feuchter Luft liegend, sich allmählich in ein Pulver von neutralem Sulfat verwandelt. Das hygroskopische Salz zieht die Luftfeuchtigkeit an und zerfällt unter dem Einfluss des Wassers in neutrales Sulfat, welches zurückbleibt, und in freie Schwefelsäure, welche sich in die Unterlage zieht. Hier ist die vollständige Umwandlung möglich, weil die abgeschiedene Schwefelsäure entfernt wird, und ihrerseits keine Massenwirkung ausüben kann, andernfalls fände die Zerlegung nicht vollständig statt, wie man auch aus den Lösungen der sauren Sulfate nicht direkt neutrales Salz durch Auskrystallisieren erhält, sondern intermediäre Verbindungen, die erst nach Entfernung der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge beim Umkrystallisieren neutrales Sulfat geben.

An diese Versuche, welche sowohl die Massenwirkung des Wassers wie die der Schwefelsäure zur Anschauung bringen, schliesst sich eine Reihe von Ermittelungen über den Einfluss, den die Gegenwart des Wassers bei der Bildung der Salze schwacher Basen hat. Die bekannten Fällungen der Antimon-, Wismuth- und Quecksilbersalze durch Wasser erfahren hier eine den Anschauungen der Zeit entsprechende Interpretation. Es tritt hier keine unmittelbare Spaltung in basische und saure Salze ein, sondern das Wasser wirkt selbst als schwache Basis, es entzieht entsprechend seiner Menge dem neutralen Salze Säure und scheidet basisches Salz ab; ist letzteres in Wasser oder verdünnter Säure unlöslich, wie z. B. das Wismuthoxychlorid, so kann man durch genügende Vermehrung der Wassermenge alles Salz in den Niederschlag bringen, so dass die Lösung nichts als verdünnte Säure enthält.

Den dritten und grössten Teil dieser Arbeiten bilden endlich Untersuchungen über den Einfluss des Wassers auf die Bildung solcher Salze, deren Bestandteile durch schwache Affinitäten zusammengehalten werden, insbesondere der Carbonate und Borate der Schwermetalle. In die Einzelheiten dieser ausgedehnten Arbeiten einzugehen ist hier nicht der Ort; das allgemeine Ergebnis ist, dass mit zunehmender Menge des Lösungswassers in zunehmendem Masse die Säure an der Verbindung

mit der Basis gehindert, und durch Wasser (gegenwärtig würde man Hydroxyl sagen) verdrängt wird.

Auch in den nicht auf diesen bestimmten Gegenstand gerichteten zahlreichen anderen Arbeiten Roses finden sich häufig Bemerkungen und Beobachtungen, welche auf das Vorhandensein von Massenwirkungen hinweisen. Einzelne derselben werden alsbald erwähnt werden; auf alle einzugehen, würde zu weit führen. Es soll nur nochmals betont werden, dass für die Wiederbelebung der Bertholletschen Ideen H. Rose in erster Linie zu nennen ist.

13. **Versuche von R. Bunsen.** Um die Wirkung der chemischen Verwandtschaft in möglichst reiner Form zu studieren, wählte R. Bunsen[1]) Reaktionen zwischen Gasen. Er vermischte Wasserstoff mit Kohlenoxyd und einer solchen Menge Sauerstoff, dass dieser nicht genügte, um die verbrennbaren Gase vollständig zu oxydieren und analysierte nach erfolgter Verbrennung den Rückstand, um zu erfahren, wie sich Wasserstoff und Kohlenoxyd in den Sauerstoff geteilt haben.

Das Ergebnis seiner Versuche, die nicht sehr zahlreich waren, wich von dem, was das Bertholletsche Gesetz voraussehen liess, in sehr auffallender Weise ab. Die verbrennlichen Gase teilten sich in den Sauerstoff nicht nach Massgabe ihrer Mengen, so dass das Verhältnis der Verbrennungsprodukte mit dem der beiden brennbaren Gase kontinuierlich zu- und abnahm, sondern so, dass die entstehenden Mengen Kohlensäure und Wasserdampf in einfachen rationalen Volum- und also auch Atomverhältnissen standen. „Bildet sich auf diese Art neben einem Atom der Verbindung $A + B$ ein Atom der Verbindung $A + B'$, so lässt sich die Masse des Körpers B gegen die von B' bis zu einer gewissen Grenze vermehren, ohne dass jenes Atomverhältnis dadurch eine Änderung erleidet. Wird aber diese Grenze überschritten, so springt das Atomverhältnis plötzlich von 1:1 auf 1:2, 1:3, 2:3 u. s. w. um. Die Masse des einen Körpers lässt sich nun wieder ohne Änderung dieses letzteren Atomverhältnisses vermehren, bis eine abermalige Grenze erreicht wird, wo dasselbe von neuem in ein anderes übergeht, u. s. f.“

Für dies überraschende Ergebnis führt Bunsen weiter an, dass auch die Zerlegung des Wasserdampfes durch glühende Kohle ein Gemenge giebt, in welchem Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure in einfachen rationalen Verhältnissen (4:2:1) stehen. Ebenso wurde bei der Verpuffung von Cyan mit ungenügendem Sauerstoff $N : CO : CO^2$ wie 3:2:4 gefunden.

[1]) L. A. 85, 137. 1853.

Dieses Resultat wurde scheinbar durch Versuche von Debus[1]) bestätigt, welcher Gemenge von Kalk- und Barytwasser durch geringe Mengen von Kohlensäure teilweise fällte, und das Verhältnis beider Basen im Niederschlag bestimmte. Ähnliche Versuche wurden unter Anwendung von Alkalicarbonaten statt der Kohlensäure ausgeführt. Debus schloss aus seinen Zahlen, dass auch hier ein gleiches Gesetz wirksam sei, wie bei Bunsens Gasversuchen, doch lässt sich bei unbefangener Prüfung des Versuchsmaterials erkennen, dass er durch ein Vorurteil — er war zur Zeit Bunsens Assistent — verleitet worden ist. Thatsächlich findet die vorausgesetzte Rationalität der Verhältnisse nicht statt.

Auch in den Versuchen Bunsens ist in neuerer Zeit von Horstmann[2]) eine Fehlerquelle entdeckt worden, die in der Anwendung feuchter Gase liegt. Bei Vermeidung derselben konnte er keine sprungweise Änderung im Verhältnis der Verbrennungsprodukte wahrnehmen, und Bunsen selbst hat darauf[3]) dies Ergebnis bestätigt.

14. **Weitere Einzelbeobachtungen.** Für die Richtigkeit der Bertholletschen Anschauungen sucht F. Margueritte[4]) auf folgende Weise Bestätigungen zu bringen. Wenn man ein Gemenge von Chlornatrium und Kaliumchlorat mit Wasser behandelt, so geht von letzterem viel mehr in Lösung, als der Löslichkeit des Salzes selbst entspricht; dies wird darauf zurückgeführt, dass sich Chlorkalium und Natriumchlorat bildet, welche beide viel löslicher sind. Ebenso löst eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat neue Mengen des Salzes, wenn Chlornatrium in derselben aufgelöst wurde. Ferner wird eine Lösung von Chlorammonium, welche schwach sauer reagiert, stark alkalisch, wenn man Baryum-, Strontium- und Calciumcarbonat hinzufügt, entsprechend der Bildung alkalisch reagierenden Ammoniumcarbonats; gleichzeitig lässt sich in der Lösung das Metall des angewandten Carbonats, offenbar als Chlorid gelöst, nachweisen.

Ein drittes Beispiel ist, dass gesättigte Lösungen von Chlorammonium durch Zusatz einer geringen Menge von festem Ammoniumnitrat gefällt werden. Das findet nicht mehr statt, wenn man Kaliumchlorat in der Chlorammoniumlösung aufgelöst hat, weil ein Teil desselben in Ammoniumchlorat übergegangen ist.

Gypslösung wird von Alkohol gefällt. Setzt man vorher Chlorammonium, Natriumnitrat oder ein ähnliches Neutralsalz zu, so findet

[1]) L. A. 85, 103; 86, 156; 87, 238. 1853.
[2]) L. A. 190, 228. 1878.
[3]) Gasom. Meth. 2. Aufl.
[4]) C. r. 38, 304. 1854.

die Fällung nicht mehr statt, weil ein Teil des Calciumsulfats in lösliches Chlorid oder Nitrat übergegangen ist.

Einzelne ähnliche Beobachtungen sind von A. Reynoso[1]) und Ch. Tissier[2]) mitgeteilt worden. Kupfersulfat wird von Traubenzucker nicht reduziert, Kupferacetat dagegen sehr leicht. Wenn man zu einer heissen Lösung von Kupfersulfat Traubenzucker setzt, und dann ein Acetat (von Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan) hinzufügt, so erfolgt alsbald Reduktion, zum Beweis, dass Kupferacetat sich gebildet hat. Ganz ähnlich verhält sich Kupfernitrat und Kupferchlorid.

Tissier giebt an, dass Lösungen von Kupfersulfat ohne Wirkung auf Aluminium sind, während Kupferchlorid dies sofort angreift. Setzt man irgend ein Chlormetall zu Kupfersulfatlösung, so erfolgt alsbald ein Angriff. Ebenso verhält sich Alaunlösung. Auch diese Erscheinungen weisen auf eine Umsetzung hin.

15. **Zersetzung unlöslicher Salze durch lösliche.** Von Dulong ist zuerst im Jahre 1813[3]) eingehender die bis auf Marggraf zurückreichende Thatsache studiert worden, dass man Baryumsulfat nicht nur auf trocknem Wege, durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat in Baryumcarbonat verwandeln kann, sondern auch durch Kochen mit einer wässrigen Lösung desselben, also auf nassem Wege. Dulong stellte fest, dass diese Fähigkeit der Pottaschelösung begrenzt ist; lange bevor sie ganz in Kaliumsulfat verwandelt ist, hört ihre Wirkung auf den Schwerspath auf. Das kohlensaure Natron verhielt sich ähnlich, war aber, in äquivalenter Menge angewandt, weniger wirksam. Umgekehrt verwandelt eine Lösung von Kalium- oder Natriumsulfat kohlensauren Baryt sehr schnell in schwefelsauren.

Rose nahm 1855 dieselbe Frage auf[4]) und erweiterte das Beobachtungsmaterial, indem er die Menge der löslichen Carbonate zu bestimmen versuchte, welche zur vollständigen Umwandlung des festen Sulfats in das Carbonat erforderlich ist. Doch sind seine quantitativen Ergebnisse unsicher, da er den Einfluss der Zeit übersehen hatte, und die Reaktion viel zu kurze Zeit dauern liess. Er schreibt diese Erscheinung zum Teil einer chemischen Verwandtschaft zwischen den löslichen Sulfaten und Carbonaten zu, und zeigt, dass das Alkalicarbonat vollständig wirkungslos ist, wenn man demselben von vornherein eine gewisse Menge Alkalisulfat zusetzt. Beim Schmelzen in der Glühhitze

[1]) C. r. 41, 278. 1855.
[2]) C. r. 41, 312. 1855.
[3]) [illegible] chimie, 82, 275. 1813.
[4]) [illegible] 481. 1855 und ebenda 95, 96; 284 und 426. 1855.

verhalten sich die Stoffe ganz ähnlich, doch genügen schon relativ geringe Mengen Alkalicarbonat, um die Zersetzung vollständig zu machen[1]).

Bei Strontium- und Calciumsulfat liessen sich derartige reciproke Reaktionen nicht wahrnehmen. Die Zerlegung der Sulfate durch lösliche Carbonate erfolgt viel leichter, als beim Baryumsulfat, während die entgegengesetzte Reaktion nicht stattfindet, ausser bei Anwendung einer siedenden Lösung von Ammoniumsulfat, wo Ammoniumcarbonat unter Aufbrausen entweicht, während Calciumsulfat zurückbleibt. Wie diese beiden Sulfate verhält sich auch Bleisulfat, während Baryumchromat sich dem Baryumsulfat ähnlich verhält, nur noch langsamer und schwieriger zersetzt wird; dem letzteren Salz schliesst sich auch das Calciumoxalat an.

Rose ist in Bezug auf die Erklärung dieser Vorgänge nicht sicher, er nimmt, wie erwähnt, Verwandtschaften zwischen den verschiedenen Salzen an. Doch schreibt er ganz richtig die vollständige Zersetzung der Sulfate von Calcium, Strontium und Blei wesentlich ihrer Löslichkeit zu, und legt dar, dass die teilweise Zersetzung beim Baryumsulfat daher rührt, dass das entstandene lösliche Sulfat bald anfängt seinerseits auf das gleichfalls entstandene unlösliche Carbonat einzuwirken, wodurch wieder unlösliches Sulfat zurückgebildet wird.

Zwei Jahre später veröffentlichte Malaguti[2]) eine Arbeit über denselben Gegenstand, in welcher er mit grosser Klarheit das Wechselspiel der entgegengesetzten Reaktionen als Ursache der Erscheinungen darlegt. Wenn z. B. Schwerspath durch kohlensaures Kali zerlegt wird, so bildet sich zunächst nur Baryumcarbonat und Kaliumsulfat. Zwischen diesen aber erfolgt, sowie sie sich gebildet haben, die entgegengesetzte Reaktion, doch zunächst nur schwach und langsam, weil weniger von ihnen vorhanden ist. Allmählich geht die erste Reaktion mehr und mehr voran; sie verlangsamt sich gleichzeitig, weil die wirkenden Stoffe dabei sich vermindern, während aus demselben Grunde die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion zunimmt. Wenn beide entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten gleich geworden sind, bleibt der Zustand beständig[3]).

Die Einzelheiten der experimentellen Bestimmungen zeigen deutlich, mit welchen Schwierigkeiten derartige Untersuchungen verbunden sind,

---

[1]) Rose erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass Baryumsulfat sich merklich in Salzsäure löst, und dass diese Lösung sowohl durch Chlorbaryum wie durch Schwefelsäure gefällt wird. Doch findet er die naheliegende Erklärung dieser gleichfalls auf Massenwirkung beruhenden Erscheinungen nicht.

[2]) A. ph. ch. (3) 51, 328. 1857. [3]) a. a. O. 337.

bei welchen feste Stoffe mitwirken. So ergänzen sich keineswegs die Zersetzungskoeffizienten (vgl. S. 60) zu 100, wie es sein müsste, wenn die Zersetzung vollständig ist und die entstandenen Stoffe vergleichbar sind. Dagegen findet Malaguti folgende Beziehung: Das Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten zweier Salzpaare ist reciprok dem Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten der Salze mit vertauschten Säuren und Basen. So wurde gefunden:

Salze	Koeffizient	Verhältnis
$BaHPO^4 + Na^2CO^3$	25·4	0·534
$BaHPO^4 + K^2CO^3$	46·8	
$BaCO^3 + Na^2HPO^4$	50·9	$\frac{1}{0·556}$
$BaCO^3 + K^2HPO^4$	27·8	
$BaCO^3 + Na^2SO^4$	71·8	1·197
$BaCO^3 + K^2SO^4$	60·0	
$BaSO^4 + Na^2CO^3$	18·73	$\frac{1}{1·184}$
$BaSO^4 + K^2CO^3$	22·17	
$BaCO^3 + Na^2CrO^4$	76·0	0·962
$BaCO^3 + K^2CrO^4$	79·0	
$BaCrO^4 + Na^2CO^3$	24·0	$\frac{1}{0·836}$
$BaCrO^4 + K^2CO^3$	20·7	

Ähnliche Ergebnisse wurden an 26 derartigen Doppelpaaren erhalten, deren Zersetzungskoeffizienten ich, da sie gelegentlich Anwendung finden können, hier zusammenstelle.

Salzpaar	Koeffizient	Salzpaar	Koeffizient
$BaHPO^4 + K^2CO^3$	46·8	$BaCO^3 + K^2HPO^4$	27·8
$PbCO^3 + K^2C^2O^4$	15·0	$PbC^2O^4 + K^2CO^3$	92·3
$BaSO^4 + K^2CO^3$	22·2	$BaCO^3 + K^2SO^4$	60·0
$PbC^2O^4 + K^2CO^3$	93·3	$PbCO^3 + K^2C^2O^4$	15·0
$3\,Ag^2CO^3 + 2\,Na^3PO^4$	92·7	$2\,Ag^3PO^4 + 3\,Na^2CO^3$	4·4
$3\,CaCO^3 + 2\,Na^3PO^4$	39·2	$2\,Ca^3P^2O^8 + 3\,Na^2CO^3$	7·5
$SrCO^3 + Na^2HPO^4$	45·0	$SrHPO^4 + Na^2CO^3$	24·6
$CaCO^3 + Na^2HPO^4$	39·2	$CaHPO^4 + Na^2CO^3$	25·4
$PbC^2O^4 + K^2SO^4$	6·0	$PbSO^4 + K^2C^2O^4$	83·2
$3\,PbCO^3 + 2\,Na^3PO^4$	64·7	$2\,Pb^3P^2O^8 + 3\,Na^2CO^3$	7·4
$BaSO^4 + Na^2CO^3$	18·7	$BaCO^3 + Na^2SO^4$	71·8
$PbC^2O^4 + K^2CO^3$	93·3	$PbCO^3 + K^2C^2O^4$	15·0
$Pb^3P^2O^8 + 3\,K^2C^2O^4$	35·3	$3\,PbC^2O^4 + 2\,K^3PO^4$	53·0
$BaCO^3 + Na^2CrO^4$	76·0	$BaCrO^4 + Na^2CO^3$	24·0
$CaCO^3 + K^2HPO^4$	41·0	$CaHPO^4 + K^2CO^3$	33·2
$CaC^2O^4 + Na^2CO^3$	85·1	$CaCO^3 + Na^2C^2O^4$	18·0
$BaCO^3 + K^2CrO^4$	79·0	$BaCrO^4 + K^2CO^3$	20·7
$BaHPO^4 + Na^2CO^3$	25·4	$BaCO^3 + Na^2HPO^4$	50·0
$CaC^2O^4 + K^2CO^3$	79·4	$CaCO^3 + K^2C^2O^4$	23·0

Wie man sieht, ist in den seltensten Fällen die Zersetzung derart normal, dass die Koeffizienten reciproker Salzpaare, die neben einander

gestellt sind, als Summe 100 ergeben. Dem entsprechend hat die von Malaguti aufgestellte Beziehung nur insofern Bedeutung, als in ihr ein Teil dieser Unregelmässigkeiten eliminiert wird; auf eine weitere Erörterung derselben kann verzichtet werden. Der Autor hat noch nicht erkannt, dass das schliessliche Gleichgewicht gar nicht von der absoluten oder relativen Menge der ausgeschiedenen festen Stoffe, sondern nur von dem Verhältnis der in der Lösung befindlichen Salze abhängt, wie das zehn Jahre später von Guldberg und Waage gezeigt wurde, und so hat er trotz seiner vielfach richtigen Gesichtspunkte keine völlige Klarheit in das von ihm bearbeitete Problem bringen können.

16. **Gegenseitige Zersetzung löslicher Salze.** Berthollet hat seine Theorie wesentlich auf das Verhalten mehrerer Salze, welche gleichzeitig in Lösung sind, gegründet. Über den Zustand derselben in der Lösung selbst hatte er freilich nicht die Möglichkeit, Aufschluss zu gewinnen, wenn alles gelöst blieb, weil die gewöhnliche Analyse nur die Mengen der Bestandteile, nicht aber ihre Anordnung angeben kann, und er schöpfte seine Vorstellungen aus dem folgeweisen Auskrystallisieren verschiedener Salze beim Verdunsten gemengter Lösungen. Dies Verfahren ist dem, übrigens schon von Berthollet selbst erwähnten Einwande ausgesetzt, dass die krystallisierenden Salze keinen Aufschluss über die Anordnung in der Lösung selbst geben, weil sie möglicherweise erst im Augenblick des Festwerdens entstehen.

Die Schwierigkeiten, den Zustand in derartigen gemengten Salzlösungen festzustellen, sind in der That sehr gross. Nachstehend ist über einige ältere Versuche, experimentell in dies Gebiet einzudringen, Bericht erstattet.

Ein Verfahren, welches J. Malaguti[1]) erdachte, um diese Frage zu beantworten, ist zwar ebensowenig einwurfsfrei, doch ist es im Stande, wenigstens die Thatsache der teilweisen Umsetzungen zwischen Neutralsalzen wahrscheinlich zu machen und eine wichtige Beziehung, welche dabei obwaltet, zu erweisen.

Es wurden zwei Salze mit verschiedenen Säuren und Basen genommen, die beide in Wasser löslich sind, von denen aber nur eines in Alkohol sich lösen kann, und bei deren doppeltem Austausch wieder ein in Alkohol unlösliches Salz entsteht. Die Lösungen wurden gemengt und durch einen Überschuss von Alkohol niedergeschlagen; im Niederschlage lässt sich dann die stattgehabte Verteilung durch die Analyse feststellen. Man kann gegen dies Verfahren einwenden, dass es nicht die Anordnung der Stoffe in der wässerigen sondern in der alkoholischen

[1]) A. ch. ph. (3) 37, 198. 1853.

Lösung erkennen lässt. Dies muss zugegeben werden, doch ist das, was bewiesen werden soll, nämlich das Stattfinden eines bloss teilweisen Austausches, von diesem Einwande unabhängig.

Malaguti nennt die auf 100 Teile des ursprünglichen Salzes bezogene Menge desselben, welche eine Umsetzung erfahren hat, den **Zersetzungskoeffizienten** für das fragliche Salzpaar. Da er die Stoffe immer in äquivalenten Mengen anwandte, so gilt derselbe Koeffizient auch für das zweite Salz des untersuchten Paares. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate des Autors.

Salze	C	C′	C + C′
$2\,K\bar{A} + PbN^2O^6$	92·0	9·0	99·0
$2\,KCl + ZnSO^4$	84·0	17·6	101·6
$Ba\bar{A}^2 + PbN^2O^6$	77·0	22·0	99·0
$2\,NaCl + ZnSO^4$	72·0	29·0	101·0
$Ba\bar{A}^2 + 2\,KNO^3$	72·0	27·0	99·0
$2\,K\bar{A} + SrN^2O^6$	67·0	26·0	93·0
$Sr\bar{A}^2 + PbN^2O^6$	65·5	33·0	98·5
$2\,K\bar{A} + Na^2SO^4$	62·0	36·5	98·5
$2\,KCl + MnSO^4$	58·0	42·5	100·5
$2\,KCl + MgSO^4$	56·0	43·0	99·0
$2\,NaCl + MgSO^4$	54·5	45·8	100·3

Mit $\bar{A}$ ist CH^3COO, das Anion der Essigsäure bezeichnet. Unter C steht der Zersetzungskoeffizient des bezeichneten Salzpaares, unter C′ der des reciproken Paares mit verwechselten Säuren und Basen. Der Autor hat nicht betont, dass die beiden sich nahezu zu 100 ergänzen; ich habe unter C + C′ die entsprechenden Summen hinzugefügt; bis auf das Paar $2\,K\bar{A} + SrN^2O^6$, wo möglicherweise die Zahl 26·0 durch einen Druckfehler entstellt ist, übertreffen die Abweichungen von 100 nicht die zu erwartenden Versuchsfehler.

Dies Ergebnis beweist jedenfalls, dass, wie auch das Verhältnis der Verteilung in der wässerigen Lösung war, diese ganz **unabhängig von der ursprünglichen Anordnung der Säuren und Basen** ist.

Die Schlüsse, welche Malaguti aus seinen Zahlen zieht, dass nämlich vorherrschend die starken Säuren sich mit den starken Basen vereinigen, mögen dahin gestellt bleiben, da teils die Unterlage derselben, die Schätzung der „Stärke“ unsicher ist, teils die Ergebnisse sich keineswegs durchweg in Übereinstimmung mit diesem Satze befinden.

17. **Die Arbeiten von Biot.** Unter den Männern, die sich in einer frühen Periode mit dem damals ausserordentlich schwierigen Problem der Gesetze der chemischen Verwandtschaft beschäftigt haben, darf der berühmte französische Physiker Biot nicht vergessen werden. Wiewohl

seine Arbeiten, die er in zahllosen einzelnen Mitteilungen veröffentlicht und über die er wiederholt zusammenfassende Berichte abgefasst hat, eine Anzahl richtiger und belangreicher Gesichtspunkte enthielten, und er seinerseits das möglichste that, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sie hinzulenken, so haben sie doch weder seinerzeit, noch auch später einen nachweisbaren Einfluss auf die Entwicklung der Anschauungen und Kenntnisse der Affinitätslehre geübt. Infolgedessen sind sie gegenwärtig so gut wie völlig vergessen, und selbst in französischen Lehrbüchern und Abhandlungen findet man kaum jemals einen Hinweis auf diese Untersuchungen zur „mechanischen Chemie“, wie er sie nannte.

Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgang von seinen Arbeiten über die Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten. Nachdem er diese anfangs vom rein physikalischen Standpunkte aus verfolgt hatte, trat ihm bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Drehung wässeriger Lösungen von Weinsäure die Thatsache entgegen, dass die Drehung nicht einfach proportional dem Gehalt an Säure war, sondern nach einem verwickelteren Gesetz sich änderte. Da er früher bei der Untersuchung anderer Stoffe, insbesondere des Rohrzuckers, keine solche Abweichung gefunden hatte, so schloss er, dass hier eine chemische Verbindung zwischen der Säure und dem Wasser eingetreten sein müsse. Auf diese Weise sah er sich im Besitze eines Mittels, die um jene Zeit unlösbar erscheinende Aufgabe zu lösen, dass er das Vorhandensein und möglicherweise auch den Betrag eines chemischen Vorganges in einem homogenen Mittel bestimmen konnte, ohne eines der gebräuchlichen Mittel chemischer Analyse anzuwenden, und ohne überhaupt auf das Gemisch einen chemisch verändernden Einfluss auszuüben.

Biot fühlte lebhaft die Bedeutung dieses Fortschrittes und wählte, um auch den Chemikern diese Bedeutung klar zu machen, das in früheren Jahrhunderten üblich gewesene Mittel, die Fachgenossen zur Lösung einer entsprechenden Aufgabe einzuladen[1]). Diese sprach er folgendermassen aus: „Wenn Krystalle von reiner Weinsäure bei Temperaturen zwischen 22° und 26° in verschiedenen Mengen Wasser gelöst werden, tritt dann eine Verbindung oder ein Gemisch ein? d. h. hat das wirkliche System der beiden Stoffe in dieser wässerigen Lösung molekulare Eigenschaften, welche von den Zusammensetzungsverhältnissen abhängen, oder nicht? und wenn es erstere hat, kann man das physikalische Gesetz aussprechen, welches diese für jedes gegebene Verhältnis der beiden Stoffe ausdrückt oder definiert?“

---

[1]) C. r. 1, 66. 1835.

Gleichzeitig legte Biot ein versiegeltes Schreiben bei dem Sekretär der Akademie nieder, das die Antwort auf die Frage enthielt und das in der ersten Dezembersitzung (die Mitteilung war am 24. August 1835 vorgelegt worden) geöffnet werden sollte.

Wie zu erwarten war, fand sich keine Antwort von anderer Seite; Biot selbst scheint auch zu ungeduldig gewesen zu sein, um den selbstgestellten Termin abzuwarten, und trug bald darauf[1]) der Pariser Akademie eine Abhandlung vor, die sich auf eine naheliegende, nur bedeutend verwickeltere Aufgabe bezieht, nämlich den Einfluss der Borsäure auf die Drehung der Weinsäurelösungen. Um die Frage zu entscheiden, ob diese Wechselwirkung, die sich alsbald durch eine Änderung des Drehvermögens verrät, nach bestimmten Verhältnissen stattfindet, oder nicht, braucht man, wie er darlegt, nur zu einer stets gleichen Lösung von Weinsäure wachsende Mengen Borsäure zu setzen und die Drehungen zu beobachten. Trägt man diese gegen die Borsäuremengen in ein Koordinatensystem, so hat man ein vollständiges Bild der chemischen Vorgänge, die im Inneren der Flüssigkeit stattfinden. Wie thatsächlich die Verhältnisse in diesem Falle sind, wird allerdings vorläufig nicht mitgeteilt.

Die Eröffnung jenes versiegelten Schreibens, die zur bestimmten Zeit stattfand, enthielt die Mitteilung, dass die molekulare Drehung der Weinsäure in wässeriger Lösung mit der Wassermenge zunimmt, und zwar proportional derselben, so dass die auf die Mengeneinheit der Weinsäure bezogene spezifische Drehung durch eine Formel von der Gestalt $A + Be$ dargestellt werden kann, wo e das Verhältnis der Säure zum Wasser ist. Demgemäss sei die Lösung der Weinsäure in Wasser keine einfache Mischung, sondern eine chemische Verbindung; da weiter bei keinem einzigen Mischungsverhältnis ein Sprung in dem Werte der Drehung nachgewiesen werden konnte, so schloss er weiter, dass es sich hier um eine Verbindung in unbestimmten Verhältnissen handele, indem in jeder Lösung sich zusammengesetzte Molekeln aus Weinsäure und Wasser bilden, in demselben Verhältnisse, in welchem beide Molekeln in der Lösung vorhanden sind.

Über diese beiden Gegenstände, die wässerigen Lösungen der Weinsäure allein, und die, welche ausserdem noch Borsäure enthalten — die Borsäure übt einen sehr bedeutenden Einfluss auf das Drehvermögen der Lösung aus, obwohl sie selbst nicht drehend ist — hat dann Biot im Laufe von 25 Jahren eine grosse Anzahl längerer und kürzerer

[1]) C. r. 1, 177. 1835.

Abhandlungen in den Comptes rendus, den Memoiren der Akademie von Paris und den Annales de chimie et physique veröffentlicht. Es braucht über sie nicht im einzelnen berichtet zu werden, da er alle seine Ergebnisse schliesslich in einer umfassenden Abhandlung übersichtlich dargestellt hat[1]), aus der das wesentlichste nachstehend mitgeteilt ist.

Bezeichnet man mit (α) die spezifische, d. h. auf die Masseneinheit bezogene Drehung, so ist, wie schon angegeben, die der Weinsäure durch die Formel

$$(\alpha) = A + Be$$

darstellbar, wo e das Gewichtsverhältnis zwischen Säure und Wasser, A und B Konstanten sind. A hat die einfache Bedeutung der Drehung der wasserfreien Säure, denn es wird $(\alpha) = A$ für $e = 0$, und Biot konnte sich auch überzeugen, dass die Drehung amorpher geschmolzener Weinsäure dem Werte A entsprach. Im übrigen ist A sehr von der Temperatur abhängig, indem es oberhalb 22·5° positiv, bei dieser Temperatur Null und unterhalb negativ ist. Die Änderung ist nicht proportional der Temperatur, sondern nimmt mit steigender Temperatur langsam ab. Der Wert von B ist von der Temperatur unabhängig und positiv; es giebt also unterhalb 22·5° für jede Temperatur eine Konzentration, bei der die Drehung Null ist.

Aus dem Gesagten folgt, dass die Drehung einer Schicht von bestimmter Dicke (nicht die spezifische Drehung), wenn man von der konzentriertesten Lösung ausgeht, erst zu- und dann abnehmen muss, da sie für eine unendlich verdünnte Lösung natürlich gleich Null wird.

Bei einer bestimmten Konzentration wird also die Drehung ein Maximum. Es liegt nahe, bei diesem Werte nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zwischen beiden Bestandteilen zu suchen; doch macht Biot hierzu die entscheidende Bemerkung, dass wegen der Veränderlichkeit des Koeffizienten A und der Temperaturkonstanz von B dieses Maximum sich mit der Temperatur stetig verschiebt und somit keiner bestimmten Verbindung entsprechen kann. Es verdient dies besonders hervorgehoben zu werden, da der Irrtum, den Biot vermieden hat, später von vielen begangen worden ist.

Von der Betrachtung der binären Mischungen geht nun Biot zu der der ternären zwischen Wasser, Weinsäure und Borsäure über. Wie schon bemerkt, ändert der letzte Stoff die Drehung bedeutend; daneben tritt noch eine andere merkwürdige Erscheinung ein. Weinsäure zeigt

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 59, 206. 1860.

eine anomale Rotationsdispersion; während bei fast allen Stoffen die Drehung mit wachsender Schwingungszahl oder abnehmender Wellenlänge zunimmt, so dass die roten Strahlen am wenigsten, die violetten am stärksten gedreht werden, fällt bei der Weinsäure die kleinste Drehung auf die grünen Strahlen, und sowohl die mit grösserer, wie die mit geringerer Wellenlänge drehen stärker. Sowie man nun Borsäure zu den Lösungen der Weinsäure setzt, verschwindet diese Anomalie und das Verhalten wird das gewöhnliche.

Mit Recht schliesst Biot hieraus, dass eine so grosse Veränderung des optischen Verhaltens das Statthaben eines chemischen Vorganges zwischen Weinsäure und Borsäure nachweist. Da aber auch in diesem Falle bei der Untersuchung wechselnder Gemische an keiner Stelle eine plötzliche Änderung der Drehung beobachtet werden konnte, so schloss er weiter auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung in unbestimmten Verhältnissen[1]) und stellte sich die Aufgabe, die Gesetze solcher Verbindungen an diesem Beispiele zu studieren.

„Während vieler Jahre habe ich mich vergeblich bemüht, die Aufgabe zu lösen. Ich hatte in dieser Absicht eine grosse Zahl von borweinsauren Lösungen verschiedenen Gehaltes hergestellt und für jede die Dichte und die Drehung ermittelt, ohne dass ich im Stande gewesen wäre, eine stetige Beziehung der spezifischen Drehungen aufzufinden, so eigensinnig schienen sie mir mit den Verhältnissen der drei vereinigten Stoffe sich zu ändern. Erst im Jahre 1835 nahm ich die Arbeit auf einem methodischen Wege vor, auf dem ich zum Ziele gelangte. Um die Aufgabe zu vereinfachen, habe ich zunächst solche Gemische untersucht, in denen zwischen Weinsäure und Wasser ein konstantes Verhältnis bestand, während die Borsäure in veränderlichen, stetig zunehmenden Mengen genommen wurde, bis an die Grenze ihrer Löslichkeit bei der Arbeitstemperatur. Jedes der Gemische konnte daher als ein und dasselbe „Wassertartrat" verbunden mit wechselnden Mengen Borsäure angesehen werden, wodurch sie den binären Lösungen ähnlich wurden, die ich bisher studiert hatte."

Das Ergebnis dieses vollkommen richtigen Planes war, dass hier die Verhältnisse etwas verwickelter lagen, als bei den einfach wässerigen

[1]) Um sich ein Bild davon zu machen, wie es möglich ist, dass zwei an sich nicht aktive Stoffe, wie Wasser und Borsäure, in Gegenwart von Weinsäure aktiv werden können, bemerkt er: [illegible] weichem Eisen, die jedem magnetischen Einflusse [illegible] zeigen, während sich diese Eigenschaft [illegible] man sie gleichzeitig in die Nähe eines Magneten bringt, dessen Einfluss [illegible] lässt."

Lösungen: statt der geradlinigen Abhängigkeit zeigte sich eine nach der Form einer rechtwinkligen Hyperbel. Ist β der Anteil Borsäure im Gesamtgewicht der Mischung, so gilt die Formel

$$(\alpha) = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}\beta}{\beta + \mathrm{C}},$$

wo A, B und C drei Koeffizienten sind, die in jeder Reihe, die aus einer bestimmten Weinsäurelösung hergestellt ist, besondere Werte haben. Für A ergiebt sich alsbald die einfache Bedeutung, da $(\alpha) = \mathrm{A}$ für $\beta = 0$ wird; A ist also die Drehung der reinen Weinsäurelösung. Es brauchen also nur die Werte B und C für jede Reihe bestimmt zu werden; sie nehmen mit zunehmendem Wassergehalt ab.

Wie von diesen Messungen aus der Übergang zu dem allgemeinen Falle zu machen sei, ist eine Aufgabe, welche Biot nach seinem Bericht wieder lange vergeblich zu lösen gesucht hat. „Endlich gelangte ich nach 15 Jahren fruchtloser Versuche im Jahre 1850 dazu, diesen Schritt zu thun, nach einer Methode, auf die ich früher hätte verfallen sollen. Diese besteht darin, zuerst solche Lösungen zu betrachten, die als Wassertartrat mit wechselnden Mengen Borsäure angesehen werden können; alsdann solche, die Borsäuretartrate mit wechselnden Mengen Wasser sind. Dieser Handgriff der Reduktion ist ähnlich dem der Geometer bei der Untersuchung gekrümmter Flächen, indem sie sie durch zwei Reihen paralleler Ebenen schneiden, die zu einander senkrecht stehen."

Das Ergebnis dieser Betrachtungsweise war ungemein einfach: verdünnt man eine gegebene Mischung von Weinsäure und Borsäure mit wachsenden Mengen Wasser, so ändert sich die Drehung linear mit dem Anteil Wasser in der gesamten Menge, ganz wie bei der reinen Weinsäure, und die Drehung ist wieder darstellbar durch eine Formel

$$(\alpha) = \mathrm{a} + \mathrm{b}\,\mathrm{e},$$

wo e wieder den Bruchteil Wasser in der Lösung darstellt; a ist natürlich die Drehung der wasserfreien Substanz.

Was die Werte dieser Koeffizienten anlangt, so nimmt a schnell mit wachsender Borsäuremenge zu, während b aus positiven Werten in negative übergeht, wenn die Borsäuremenge wächst. Die beiden Koeffizienten lassen sich aus zwei Reihen von Messungen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Art berechnen, indem man auf zwei Kurven, welche die Drehungen zweier verschiedenen „Wassertartrate" bei wechselnder Borsäure darstellen, für das ins Auge gefasste Verhältnis zwischen Borsäure und Weinsäure die Werte aufsucht und zwischen diesen

die Drehungen für alle anderen Werte des Wassergehaltes e linear interpoliert[1]). Ist der Gehalt an Borsäure etwa $^1/_{10}$ der Weinsäure, so wird der Koeffizient b gleich Null und die Drehung ist unabhängig von der Verdünnung.

Eine dritte Abteilung der Abhandlung hat die Vorgänge zum Gegenstande, welche das Schmelzen der Weinsäure begleiten. Man erhält dabei eine amorphe Masse, die entweder die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Weinsäure, oder 1 bez. 1·5 Atome Wasser weniger. In Wasser aufgelöst zeigen alle diese geschmolzenen Massen die gleiche Drehung, wie unveränderte Weinsäure; setzt man aber Borsäure dazu, so wird sie erstens zunehmend langsamer aufgelöst, je mehr Wasser die Säure beim Schmelzen verloren hatte, und ausserdem sind die Drehungen in gleicher Reihenfolge geringer. Im Laufe der Zeit vermehren sich die Drehungen, um schliesslich mit denen einer unveränderten Weinsäure unter gleichen Verhältnissen identisch zu werden.

Was die Deutung der Erscheinung anlangt, so wäre, wie Biot bemerkt, die nächstliegende Annahme die, dass ein Teil der Weinsäure so verändert ist, dass er seine Verbindungsfähigkeit mit der Borsäure verloren hat, so dass nur der unveränderte Teil die Erhöhung der Drehung mit Borsäure zeigt. Doch hält Biot eine solche Auffassung für nicht zulässig, da solche Lösungen auf Zusatz von mehr Borsäure alsbald eine Vermehrung der Drehung zeigen, also noch Verbindungsfähigkeit mit dieser besitzen. Diese Bemerkung ist aber nicht stichhaltig, denn wenn in der That die Lösung aus einem Gemisch von un-

[1]) Man stellt sich die Gesamtheit der spezifischen Drehungen am besten als eine Fläche vor, deren horizontale Koordinaten x und y gleich dem Verhältnis zwischen Wasser und Weinsäure, bez. zwischen Borsäure und Weinsäure gemacht werden, während als dritte Kordinate z die spezifische Drehung eingetragen wird. Dann liegen die ersterwähnten hyperbolischen Kurven in Ebenen parallel der xy-Ebene, da sie für konstantes x ausgeführt sind. Denkt man sich zwei solcher Kurven für verschiedene x-Werte eingetragen und Ebenen parallel der xz-Ebene durchgelegt, so giebt die geradlinige Verbindung beider Schnittpunkte den Verlauf der spezifischen Drehung für konstantes y, d. h. für konstantes Verhältnis zwischen Weinsäure und Borsäure und wechselnde Wassermengen an. Bewegt man eine Gerade so längs der beiden Kurven, dass sie immer der xz-Ebene parallel bleibt, so erhält man die Fläche, welche die spezifische Drehung für alle Verhältnisse der drei Bestandteile darstellt. Diese Gerade steigt für kleine y-Werte an, wenn man sie im Sinne der x-Achse verfolgt, die Ansteigung nimmt mit zunehmendem y ab; bei einem bestimmten Werte von y wird die Gerade der xy-Ebene parallel, und weiterhin senkt sie sich geg[illegible] [illegible]ene. Biot selbst hatte leider versäum[illegible] dies Verhalten an der räumli[illegible] [illegible] schildern, wiewo[illegible] er auf die Möglichkeit eine[illegible]

veränderter und veränderter Weinsäure besteht, von denen nur die erste mit Borsäure sich verbinden kann, so muss nach dem früheren die Drehung dieses ersten Teils gleichfalls stetig zunehmen, wenn man die Borsäuremenge vermehrt, ganz wie es die Beobachtung ergeben hat.

Ein letzter Teil von Biots Arbeit bezieht sich auf die Änderung der Drehung, welche neutrale Tartrate durch den Zusatz von freiem Alkali erfahren. Die Drehung nimmt stark ab und kann durch Null ins Negative gebracht werden; Verdünnung mit Wasser stellt die Rechtsdrehung wieder ganz oder teilweise her. Doch begnügt er sich mit diesen Andeutungen, und überlässt die Ausarbeitung des Problems der Zukunft.

Aus der Gesamtheit dieser Forschungen hätte sich schon zu jener Zeit manches wichtige Resultat ziehen lassen können; insbesondere sind sie ausgezeichnete Belege für die Thatsache der Massenwirkung. Indessen war Biot Physiker und Mathematiker und deshalb wenig geeignet, die chemische Bedeutung seiner Beobachtung sachgemäss zu verwerten. Andererseits lagen diese Fragen zu der Zeit der Veröffentlichung dieser Arbeiten ganz ausserhalb des Interessenkreises der Chemiker, welche zudem damals die Massenwirkung überhaupt zu leugnen geneigt waren (S. 49); schliesslich war der untersuchte Fall derartig verwickelt, dass seine Deutung im chemischen Sinne auch heute noch nicht durchgeführt worden ist, wiewohl die Grundlagen dafür gegenwärtig wohl zugänglich wären. Die eingangs geschilderte Gleichgiltigkeit der Zeitgenossen, wie der Späteren gegen diese wertvollen Arbeiten findet so ihre Erklärung.

18. **Die Entdeckung des Gesetzes der Reaktionsgeschwindigkeiten.** Ganz vereinzelt zwischen den mannigfaltigen unzulänglichen theoretischen und experimentellen Versuchen, in das Gebiet einzudringen, welche bisher und auch noch weiterhin den Inhalt der Geschichte der Verwandtschaftslehre bildeten, steht eine Arbeit, welche, wenn auch auf einen einzelnen Fall beschränkt, doch nach beiden Seiten hin einen entscheidenden Fortschritt gebracht hat. Ein sonst in der Wissenschaft an keiner Stelle hervorgetretener Forscher, Ludwig Wilhelmy, hat 1850 in einer Arbeit „über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet“ [1]) nicht nur ein experimentelles Muster geliefert, wie der Zeitverlauf eines chemischen Vorganges studiert werden

[1]) Pogg. Ann. **81**, 413. 1850. Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 29. Leipzig, 1891. — An letzterer Stelle finden sich biographische Mitteilungen über Wilhelmy von der Hand seines Freundes Quincke.

muss, sondern er hat gleichzeitig die theoretische Fassung und Lösung der Aufgabe in einer für alle Zukunft massgebenden Weise durchgeführt.

Wilhelmy ist sich bewusst, dass der von ihm untersuchte Fall „gewiss nur ein einzelner Repräsentant einer grösseren Reihe von Erscheinungen sein wird", und fasst demgemäss seine Aufgabe allgemein auf, indem er die vorhandenen Veränderlichen, Natur und Menge der Säure, Menge des Zuckers, Temperatur sämtlich einzeln variirt, um das Gesetz ihres Einflusses kennen zu lernen. Er gelangt dabei zur Aufstellung und Nachweisung des Gesetzes der Massenwirkung, nämlich dass die in einer gegebenen Zeit umgewandelte Menge proportional der jeweilig vorhandenen Menge ist.

Zunächst wird die Frage gestellt, ob nur der Zucker eine Änderung erleidet, oder ob gleichzeitig die Säure beim Vorgange gebunden wird. Da im zweiten Falle beide Stoffe eine Änderung ihrer Menge erleiden, so setzt er eine Gleichung an, nach welcher die Geschwindigkeit von dem Produkt der beiden wirkenden Mengen abhängt, und vergleicht die Ergebnisse dieses Ansatzes mit der Erfahrung. Es ergeben sich entscheidende Widersprüche und somit folgert er, dass die Säure bei der Inversion keine Veränderung erfährt.

Nach diesem Ergebnis kann der einfachere Ansatz versucht werden, dass die Veränderung des Zuckers in einer gegebenen Lösung nur von seiner eigenen Menge abhängt.

„Es sei . . . dZ der Zuckerverlust in dem Zeitelement dT und zwar nehme man an, derselbe sei bestimmt durch die Formel

$$-\frac{dZ}{dT} = MZS,$$

worin M den mittleren Wert der unendlich kleinen Quantität der Zuckereinheit bedeutet, welche im Zeitelement durch die Einwirkung der vorhandenen Säureeinheit umgewandelt wird. (Z ist die Menge des Zuckers, S die der Säure.)

Obige Gleichung giebt durch Integration

$$\log Z = -\int_0^T MS\,dT$$

oder da, wie bereits gezeigt, S konstant, andererseits auch M unabhängig ist von Z und daher zugleich von T, welches später noch durch Versuche nachgewiesen werden soll:

$$\log Z = -MST + C.$$

Für $T = 0$ ist $Z = Z_0$, mithin

$$\log Z_0 - \log Z = MST.\text{“}$$

Damit ist zum ersten male der Verlauf eines chemischen Vorganges in mathematische Form gefasst, und die Zukunft hat die Voraussicht Wilhelmys, dass es sich um eine allgemeine Beziehung handele, über Erwarten bestätigt: das aufgestellte Gesetz gilt für sämtliche Vorgänge, bei denen es sich um die chemische Änderung eines einzigen Stoffes handelt, es ist, um einen später eingeführten Ausdruck zu brauchen, das allgemeine Gesetz der Vorgänge erster Ordnung.

Als spezifische Konstante, welche das Mass der Reaktionsgeschwindigkeit bildet, tritt der Koeffizient M auf, dessen Definition bei Wilhelmy allerdings nicht ganz durchsichtig ist; die Feststellung, inwiefern er von den verschiedenen Umständen beeinflusst wird, bildet den weiteren Inhalt der Arbeit.

Wilhelmy zeigt zunächst, dass M von der Zeit unabhängig ist, indem er die Änderung der Drehung einer mit Säure versetzten Zuckerlösung bei konstanter Temperatur im Laufe der Zeit beobachtete; die Grösse $\frac{\log Z_0 - \log Z}{M \cdot S}$ änderte sich proportional der verlaufenen Zeit. Da sich gleichzeitig die Zuckermenge während der Reaktion bis zum Verschwinden vermindert hat, so ist auch die Unabhängigkeit des M von der Zuckermenge bewiesen. Auch erhielt Wilhelmy durch Versuche mit verschiedenen anfänglichen Zuckermengen das gleiche Ergebnis[1]). Bezüglich des Einflusses der Säuremenge ergaben sich verwickeltere Verhältnisse, die Wilhelmy durch eine Exponentialformel darzustellen versucht. Die Temperatur hat einen sehr bedeutenden Einfluss; Wilhelmy versuchte auf Grund molekularhypothetischer Annahmen eine Formel, die ihm zwar genügenden Anschluss an die Erfahrung gab, deren Koeffizientenwerte aber von den theoretisch geforderten sehr weit verschieden waren. Dagegen fand Wilhelmy gleichzeitig das sehr wichtige Resultat, dass der Temperatureinfluss bei den verschiedenen untersuchten Säuren überall der gleiche war, so dass die bei einer Temperatur bestimmten Verhältnisse der Koeffizienten bei allen anderen Temperaturen die gleichen blieben.

Die Natur der Säure erwies sich von sehr grossem Einflusse auf die Geschwindigkeit, doch finden sich keine Andeutungen, diese Verschiedenheiten mit anderen Eigenschaften der Säuren in Beziehung zu setzen.

---

[1]) Dies Resultat ist nur in seinem ersten Teile genau, wenn der verschwindende Rohrzucker durch eine entsprechende Menge Invertzucker ersetzt wird. Ist das nicht der Fall, so nimmt die Geschwindigkeit mit steigender Zuckermenge etwas zu.

Die Abhandlung Wilhelmys, die wir jetzt als die Grundlegung der chemischen Dynamik bezeichnen müssen, blieb nicht nur zur Zeit ihrer Veröffentlichung ganz unbeachtet, sondern auch lange nachher, als die gleichen Probleme wieder bearbeitet wurden. Erst 1884 wurde auf ihre grundlegende Bedeutung hingewiesen[1]), welche seitdem allgemein anerkannt worden ist.

19. **Löwenthal und Lenssens „chemische Untersuchungen"**. Während Wilhelmys Arbeit die mathematische Gesetzmässigkeit des einfachsten Falles chemischer Reaktionsverläufe in vollkommen befriedigender Weise erledigt hatte, war sie über die spezifisch chemische Frage nach dem Zusammenhange des charakteristischen Koeffizienten mit der Natur der Säure hinweggegangen. Diese Lücke wurde etwas später durch eine sehr bemerkenswerte Arbeit von Löwenthal und Lenssen[2]) ausgefüllt, welche eben diese Frage zum Gegenstande hat, die gleichfalls unter allgemeineren Gesichtspunkten aufgefasst wird.

Der Untersuchung liegt der richtige Satz zu Grunde, dass die Grösse der Zuckerinversion mit der Affinität der Säure, die sie bewirkt, in Beziehung steht. Indessen sind die folgenden Worte alles, was die Verfasser hierüber äussern: „Um die Wechselwirkung der Säuren, Basen und Salze zu verfolgen, ist ein treffliches Mittel durch die Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose gegeben. Eine jede Säure wirkt umwandelnd, je nach ihrer Acidität jedoch verschieden. Man kann aus der Menge der Glykose, die sich bei gegebener Zeit und Temperatur aus einer konstanten Menge Rohrzucker bildet, auf die Menge einer bestimmten Säure die sichersten Schlüsse ziehen."

Dass eine tiefere Begründung dieser Annahme um jene Zeit nicht möglich war, braucht kaum hervorgehoben zu werden, da damals irgend ein Verfahren, um die Affinitätsgrösse der Säuren zu messen, nicht bekannt war. Nach einer Richtung hätten indessen die Verfasser ihre Ergebnisse schon damals verbessern können. Das Gesetz, nach welchem die Inversion in der Zeit erfolgt, war schon durch Wilhelmy (S. 68) bekannt gemacht worden, und es wäre möglich gewesen, die Wirkung eines bestimmten Gemisches durch die entsprechende Inversionskonstante genau zahlenmässig auszudrücken. Die Arbeit von Wilhelmy scheint indessen den Verfassern völlig unbekannt gewesen zu sein; sie sind dadurch gezwungen, sich mit einer blossen Bestimmung des Grösser oder Kleiner bei vergleichbaren Versuchen zu begnügen. Auch geben sie an, dass

[1]) Ostwald, Journ. f. pr. Ch. **29**, 385. 1884.
[2]) Journ. f. pr. Ch. **85**, 321. 1852.

sie nicht im Stande gewesen sind, konstante Temperaturen auf hinlängliche Zeit zu erhalten, und auch dadurch zu dem System der Parallelversuche gezwungen worden sind.

Die Zahl einzelner Thatsachen, welche Löwenthal und Lenssen nach ihrer Methode feststellten, ist sehr bedeutend. Sie bestätigten zunächst Wilhelmys Ergebnis, dass unter gleichen Umständen die invertierte Zuckermenge dem Säuregehalte annähernd[1]) und dem Zuckergehalte ziemlich genau proportional ist und mit steigender Temperatur sehr schnell zunimmt.

Äquivalente Mengen verschiedener Säuren zeigten folgendes Verhalten: Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Chlorsäure und Salpetersäure haben die grösste Wirkung, die bei allen gleich ist. Schwächer wirken der Reihe nach Schwefel-, Phosphor-, Oxal- und Essigsäure. Zwei Säuren mit einander vermischt (es wurde Salzsäure mit Schwefelsäure genommen) wirken gleichzeitig, ohne sich zu stören.

Neutralsalze invertieren den Zucker nicht. Wohl aber erhöhen sie die Wirkung ihrer freien Säuren, so dass z. B. ein kochsalzhaltiges Gemisch von Zucker und Salzsäure schneller invertiert wird, als dasselbe Gemisch ohne Kochsalz. Bei viel Säure und wenig Salz verschwindet der Einfluss[2]). Die Natur des Metalls des Salzes hat einen Einfluss, der indessen nicht gross ist. Die Erscheinung tritt bei allen starken einbasischen Säuren (den obengenannten) auf, doch mit verschiedener Stärke; Jodide wirken mehr als Bromide, und diese mehr als Chloride. Eine ganz ähnliche Stärkung der Wirkung konnte bezüglich der Chlorbildung durch Einwirkung der Salzsäure auf Bleihyperoxyd beobachtet werden.

---

[1]) In Bezug auf den Einfluss der Säuremenge scheinen einige Fehler bei der Messung unterlaufen zu sein, welche die Verhältnisse verwickelter erscheinen liessen, als sie in Wirklichkeit sind.

[2]) Die Verfasser stellten sich auch die Frage, ob die Zeit einen Einfluss auf diese Beschleunigung durch Neutralsalze habe, und gelangten zu dem Ergebnis, dass es der Fall sei; und zwar so, dass mit zunehmender Zeit die Beschleunigung verschwinde. Dies Ergebnis ist natürlich eine Folge ihrer Beobachtungsmethode, die nur auf den Gesamtbetrag der Inversion Rücksicht nimmt. Da bei allen invertierenden Stoffen schliesslich die Inversion eine vollständige ist, so verschwinden naturgemäss alle Unterschiede mit der Zeit, nicht nur der hier besprochene. Sie hätten vergleichbarere Zahlen erhalten, wenn sie nicht die in gleichen Zeiten invertierten Mengen, sondern die zur Inversion gleicher Mengen erforderlichen Zeiten als Masstab genommen hätten, was freilich die Erhaltung einer einigermassen konstanten Temperatur voraussetzt. Aus demselben Grunde sind ihre Angaben über den Einfluss der Temperatur auf die Beschleunigung durch Neutralsalze falsch. ... einer Stelle (S. 338) machen sie auch eine dahinzielende Bemerkung, begehen ... wieder einen Fehler in der Beurteilung der Verhältnisse.

Die Salze der Sesquioxyde invertieren den Zucker, und zwar verhältnissmässig stärker bei grösserer Verdünnung. Daraus wird richtig geschlossen, dass die Salze durch das Wasser zersetzt werden, so dass freie Säure abgespalten wird. Auch steht damit im Einklange, dass ein Gemisch von Salzsäure und Eisenchlorid schwächer wirkt, als der Summe der beiden Einzelwirkungen entspricht: die Säure wird durch einen Teil des abgespaltenen Eisenoxyds neutralisiert. Wie Eisenchlorid verhält sich Aluminiumchlorid.

Borsäure vermindert die Wirkung der Salzsäure, wirkt also neutralisierend auf sie[1]).

Zinnchlorid verhält sich in wässeriger Lösung, wie eine äquivalente Salzsäurelösung, ist also durch das Wasser völlig gespalten.

Schwefelsäure verhielt sich gegen ihre Neutralsalze entgegengesetzt wie die starken einbasischen Säuren: ihre Wirkung wurde verzögert. Sogar schwefelsaure Thonerde wirkt in solchem Sinne. Die Wirkung ist nicht an äquivalente Mengen gebunden, vielmehr ist der relative Einfluss des neutralen Sulfats um so grösser, je geringer seine Menge im Verhältnis zur Schwefelsäure ist. Zweiwertige Basen wirken ähnlich wie einwertige, so dass eine Tendenz zur Bildung eines sauren Salzes (die auf die einsäurigen Basen beschränkt sein müsste) nicht zu erkennen ist.

Ähnlich wie die Schwefelsäure verhält sich die dreibasische Phosphorsäure. Das Mononatriumphosphat invertiert so gut wie gar nicht, und schon sehr kleine Mengen des gewöhnlichen Binatriumphosphats drücken die Inversionsgeschwindigkeit der freien Phosphorsäure sehr stark herab.

Äquivalente Mengen der mehrbasischen Säuren wirken in nachstehender Reihenfolge: Schwefelsäure, Phosphorsäure, schweflige Säure, Arsensäure.

Löwenthal und Lenssen begründen auf diese Erfahrungen einen wesentlichen Unterschied der ein- und der mehrbasischen Säuren, indem die ersten durch ihre Neutralsalze gesteigert, die letzteren geschwächt werden. Es ist dies ein Irrtum, der erst sehr spät bei einer umfassenderen Untersuchung dieser Verhältnisse erkannt worden ist; er wäre schon hier vermieden worden, wenn nur eine schwache einbasische Säure, z. B. Essigsäure, bei Gegenwart ihres Neutralsalzes untersucht worden wäre.

---

[1]) Dieser Versuch ist inzwischen nicht wiederholt worden. Wahrscheinlich liegt eine Beeinflussung des Zuckers, und nicht eine der Salzsäure durch die Borsäure vor.

Damit schliessen diese merkwürdigen und in ihrer Zeit fast einzig dastehenden Versuche ab. Sie sind damals weder fortgesetzt, noch von anderer Seite beachtet worden: ein Beispiel dafür, in welchem Masse auch wichtige und folgenreiche Thatsachen unbeachtet bleiben können, wenn die allgemeinen Interessen der Zeit solchen Fragen nicht zugewandt sind.

Das gesamte Interesse der Chemiker jener Tage konzentrierte sich auf die Probleme der organischen Chemie, und da zwischen diesen und dem hier bearbeiteten Gebiete ein Zusammenhang nicht ersichtlich war, so wurden diese neuen Thatsachen ebenso unbeachtet gelassen, wie manche andere nicht minder merkwürdige dieses Gebietes.

20. **Untersuchungen von Gladstone.** Durch Arbeiten, welche im Jahre 1855 beginnen[1]), hat J. H. Gladstone die bis dahin sehr begrenzten Hilfsmittel zur Erkennung des Zustandes homogener Lösungen erheblich erweitert. Zunächst benutzte er die Farbe gewisser Salze. Mischt man bekannte Mengen verschiedener Eisensalze und Sulfocyanide, so entsteht das blutrote Eisenrhodanid. „Doch wurde nie alles Eisen in dasselbe verwandelt, und es zeigte sich, dass die umgewandelte Menge abhing von der Natur der mit dem Eisenoxyd verbundenen Säure und der mit dem Schwefelcyan verbundenen Base, und dass es nicht darauf ankam, wie Basen und Säuren vor ihrer Mischung verbunden waren, wenn nur dieselben Mengen in Lösung gebracht wurden.“

Wenn man gleiche Mengen eines Eisenoxydsalzes und eines Rhodanids mischte, und dann bekannte Mengen eines der beiden Stoffe hinzusetzte, so wuchs immer der Gehalt an rotem Salz, und zwar im Gegensatz zu Bunsen und Debus stetig und nicht sprungweise.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von salpetersaurem Eisenoxyd und Rhodankalium entstanden nur 13·4 Prozent der möglichen Menge Eisenrhodanid, und selbst bei Anwendung von 375 Äq. Rhodankalium blieb immer noch eine merkliche Menge des Nitrats unzersetzt. Fremde Salze vermindern gleichfalls die Menge des Eisenrhodanids.

Ähnliche Resultate wurden mit dem gallussauren, mekonsauren, pyromekonsauren, komensauren und essigsauren Eisenoxyd, sowie mit der Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure erhalten. Alle entsprachen den Gesetzen von Berthollet.

Sogar eine Reihe von Verwandtschaftszahlen für die Affinität der Säuren zum Eisenoxyd, verglichen mit dem Kali, giebt Gladstone. Wenn

[1]) Phil. Mag. (4) **9**, 535. 1855, auch J. pr. Ch. **67**, 1. 1859. Ausführlich Phil. Trans. 1855, 179.

Rhodanwasserstoff gleich 1 gesetzt wird, so ist Salpetersäure = 4, Salzsäure = 5, Schwefelsäure = 7, Gallussäure = 10, Pyromekon-, Mekon- und Essigsäure = 30, Bromwasserstoff-, Komen- und Citronensäure = 100 und Ferrocyanwasserstoff = 170. Die Tabelle ist offenbar ganz irrtümlich und hat nur historisches Interesse.

Andere Verbindungen, welche Gladstone für denselben Zweck benutzte, waren das rote Goldbromid und das gleichgefärbte Platinjodid.

Das blaue Kupfersulfat nahm mit verschiedenen Chloriden die grüne Farbe des Kupferchlorids an. Manganoxyd löst sich in Schwefelsäure und Phosphorsäure mit roter, in anderen Säuren mit brauner Farbe; Schwefelsäure oder Phosphorsäure ändern die Farbe des Chlorids und umgekehrt Salzsäure die des Sulfats. Ähnliches zeigt das grüne Chlorid und das purpurne Fluorid des Molybdäns.

Weiter wurde die Fluorescenz des sauren Chininsulfats benutzt, welche durch Chloride, Bromide oder Jodide verändert wurde; andererseits macht Schwefelsäure die Lösungen von salzsaurem Chinin fluorescierend. Gleiches wurde mit Chinidin und Aesculin beobachtet.

Gladstone fasst die Ergebnisse dieser Arbeit in folgende Regeln zusammen:

1. Wenn zwei oder mehre binäre Verbindungen vermischt werden, so dass alle entstehenden Produkte Freiheit haben, auf einander zu wirken, so tritt jedes elektropositive Element in Verbindung mit jedem elektronegativen und zwar in bestimmten, konstanten Verhältnissen.

2. Diese Verhältnisse sind unabhängig von der Art und Weise, in welcher ursprünglich die verschiedenen Elemente angeordnet sind. Sie sind ferner nicht nur die Resultate der verschiedenen Anziehungskräfte zwischen den verschiedenen Substanzen, sondern hängen auch von der Masse jeder der anwesenden Substanzen ab.

3. Eine Veränderung in der Masse einer der binären Verbindungen zieht eine Änderung im Betrag jeder anderen der binären Verbindungen nach sich, und zwar in regelmässig fortschreitendem Verhältnis. Plötzliche Übergänge treten nur ein, wenn eine Substanz mit einer anderen sich in mehr als einem Verhältnis zu verbinden vermag.

4. Das Gleichgewicht der Verwandtschaften ordnet sich meistens in sehr kurzer Zeit, aber in manchen Fällen erreichen die Elemente den Endzustand erst nach Stunden.

5. Ganz verschieden werden die Erscheinungen, wenn Fällung, Verflüchtigung, Krystallisation und ähnliche Wirkungen eintreten, weil dann durch die Entfernung der Substanzen das zuerst hergestellte Gleichgewicht wieder aufgehoben wird.

6. Es ist daher ein gründlicher Irrtum, wenn man die relative Stärke der Verwandtschaft durch Fällung bestimmen will, oder wenn man eine quantitative analytische Methode auf die Farbe einer Lösung begründen will, in welcher zugleich farblose Salze anwesend sind, oder wenn man eine so allgemeine Regel aufstellen wollte, wie: die stärkste Säure verbindet sich mit der stärksten Base.

Zu diesen Sätzen bringen spätere Arbeiten[1]) Belege, die ich nicht im einzelnen wiedergeben kann. Doch soll erwähnt werden, dass die von Rose unerklärt gelassene Fällung der salzsauren Auflösung von Baryumsulfat (S. 57) durch Chlorbaryum und Schwefelsäure ihre richtige Deutung findet.

Ferner wird der zweite der oben gegebenen Sätze an vielen Versuchen erhärtet[2]). So zeigten Lösungen aus äquivalenten Mengen Rhodankalium, Kaliumnitrat und Eisensulfat gleiche Färbung, wie die Zusammenstellung Rhodankalium, Kaliumsulfat und Eisennitrat u. s. w.

Von weiteren, für denselben Zweck benutzten Methoden soll noch die der Diffusion und der Zirkularpolarisation erwähnt werden. Ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Chlornatrium und Baryumnitrat lässt seine Bestandteile in solchen Anteilen diffundieren, dass das Chlor weder dem Natrium, noch dem Baryum äquivalent ist; es müssen also notwendig alle vier möglichen Salze in der Lösung vorhanden sein. Graham hat früher ähnliches gefunden.

Die Messung der Zirkularpolarisation gewährte endlich die Möglichkeit quantitativer Messungen. Nicotin ist linksdrehend, während das salzsaure Salz fast inaktiv ist. Eine Nicotinlösung, welche -14^{0} ablenkte, wurde mit der äquivalenten Menge Chlorammonium versetzt. Die Ablenkung fiel auf $-10{\cdot}5^{0}$, so dass ein Viertel des Nicotins die entsprechende Menge Ammoniak verdrängt hatte und in salzsaures Salz übergegangen war. Auch Chlornatrium gab eine Reduktion, die aber viel schwächer war. Der Schluss, dass Natron stärker ist, als Ammoniak, ist richtig, der Zahlenwert dieses Verhältnisses aber ist sehr falsch. Gladstone weist hier auf die Möglichkeit hin, Zahlentabellen der relativen Affinität zu ermitteln.

Weinsäure gab sehr verwickelte Ergebnisse, die aufzuklären ihm nicht gelang.

21. **Untersuchungen von A. Chiczynski.** Ein Versuch, die Gesetze der chemischen Massenwirkung zu erkennen, welchen A. Chiczynski unter

---

[1]) J. pr. Ch. 69, 257. 1856, aus Journ. Chem. Soc. 9, 144. 1856.
[2]) J. pr. Ch. 88, 449. 1863, aus Journ. Chem. Soc. 15, 302. 1862.

Loth. Meyers Leitung ausführte[1]), misslang wegen ungeeigneter Wahl des Versuchsmaterials. Es wurden konstante Mengen Phosphorsäure mit wechselnden Mengen Chlorcalcium und Chlormagnesium gemischt und das Ganze mit Ammoniak im Überschuss gefällt. Dabei entstand ein Niederschlag, welcher sämtliche Phosphorsäure, verbunden mit wechselnden Mengen von Kalk, Magnesia und Ammoniak enthielt. Je mehr Kalk von vornherein zugegen war, um so mehr erschien davon auch im Niederschlag, und umgekehrt. Doch machte sich die Anomalie geltend, dass häufig mehr von den Basen im Niederschlag vorhanden war, als der Bildung der normalen Phosphate entsprach, und dadurch sind die Ergebnisse unklar und einer genauen Berechnung unzugänglich geworden.

Die theoretischen Gesichtspunkte sind wesentlich die von Berthollet. Doch erkennt der Autor gleichfalls, dass die Meinung, die Stärke der chemischen Verwandtschaft sei proportional der Sättigungskapazität, unhaltbar ist und modifiziert sie derart, dass er die in Äquivalenten ausgedrückten Mengen mit einem Faktor multipliziert, den er den Verwandtschaftskoeffizienten nennt, um die chemische Masse in Berthollets Sinne zu erhalten. Diese Verwandtschaftskoeffizienten setzt Chiczynski mit der Menge als veränderlich an, und findet, dass sie für Magnesia wie für Kalk dieselbe Funktion der Menge sind.

Wenn Chiczynski, statt die ursprünglich vorhandenen Mengen Kalk und Magnesia mit denen im Niederschlag zu vergleichen, seine Rechnung auf die Mengen bezogen hätte, welche nach erfolgter Fällung in der Flüssigkeit geblieben sind, so hätte er sich der Erkenntnis der wahren Beziehungen viel eher genähert. Denn ersichtlicher Weise findet das chemische Gleichgewicht zwischen den Stoffen nicht mit jenen ursprünglichen Mengen statt, sondern ist durch das Verhältnis der Stoffe nach erfolgter Fällung bestimmt.

22. **Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles.** Durch das sehr eingehende Studium der Bildungsvorgänge der zusammengesetzten Ester aus Säuren und Alkoholen, welches Berthelot und Péan de St. Gilles 1862 bis 1863[2]) ausführten, wurde die Kenntnis der Vorgänge bei chemischen Verbindungen erheblich gefördert. Dazu eignete sich die genannte Reaktion aus mehreren Gründen ganz besonders. Einmal erfolgt sie so langsam, dass man sie in allen ihren Stufen untersuchen kann, sodann ist diese Untersuchung äusserst leicht und schnell auszuführen, indem ein einfacher acidimetrischer Titrir-

---

[1]) L. A. Suppl. 4, 226. 1866.

[2]) A. ch. ph. (3) **65**, 385. 1862; ebenda **66**, 5. 1862; ebenda **68**, 225. 1863.

versuch ausreicht, den Zustand des Systems zu bestimmen, und endlich stellt der untersuchte Vorgang den erst später als typisch erkannten Fall einer reciproken Reaktion dar, d. h. eines Vorganges, bei dem die Umsetzungsprodukte der vorhandenen Stoffe ihrerseits im Stande sind, eine entgegengesetzte Reaktion hervorzurufen, bei welcher wieder die ursprünglichen Stoffe entstehen. Im vorliegenden Falle setzt sich Alkohol und Säure in Ester und Wasser um, und umgekehrt bildet sich aus einem Gemenge von Ester und Wasser bald Säure und Alkohol.

Die Verbindung geht langsam und progressiv vor sich. So hatten sich von einem Gemenge äquivalenter Anteile von Alkohol und Essigsäure bei 6° bis 8° nach einem Tage 0·9, nach 3 Tagen 2·7, nach 72 Tagen 26·0 Proz. zu Ester vereinigt.

Die Verbindung ist niemals vollständig. Bei gewöhnlicher Temperatur waren von einem gleichen Gemenge nach 276 Tagen 53·7 Proz. in Ester übergegangen. Bei 100° betrug die Menge nach 150 Stunden 65·0 Proz., bei 260° nach 100 Stunden 69·8 Proz.

Die Menge des gebildeten Esters strebt einem Grenzwert zu. Es gab ein Äquivalent Alkohol und ein Äquivalent Benzoesäure bei 200° nach 5 Stunden 49·0, nach 20 Stunden 66·3, nach 48 Stunden 66·5 Proz., welche Zahl auch bei längerem Erhitzen sich nicht änderte.

Wenn man umgekehrt einen Ester mit der äquivalenten Menge Wasser zusammenbringt, so lassen sich ganz ähnliche Sätze aussprechen: Die Zersetzung zu Alkohol und Säure geht progressiv vor sich, sie ist nie vollständig, sondern strebt einem bestimmten Grenzwert zu. Dieser Grenzwert ist, wenn entsprechende Mengen von Ester und Wasser angewandt werden, identisch mit dem durch Wechselwirkung von Säure und Alkohol erhaltenen.

Auf die Geschwindigkeit der Esterbildung hat die Temperatur einen sehr grossen Einfluss. Während zwischen 6° und 9° zur Umwandlung von 30 Proz. des Gemisches 95 Tage erforderlich waren, ist bei 100° dieser Zustand schon nach weniger als 5 Stunden erreicht. Bei noch höheren Temperaturen geht der Vorgang noch weit schneller vor sich; vergleichbare Zahlen haben die Autoren nicht beigebracht.

Ähnliches gilt für die Zersetzung der Ester mit Wasser, nur dass diese viel langsamer verläuft. Die Verhältnisse werden hier gleichzeitig verwickelter, weil die meisten Ester mit Wasser sich nicht zu homo- [illegible]ungen vereinigen.

[illegible]k hat keinen merklichen Einfluss auf den Vorgang; zwei [illegible]zeitig beschickte Röhren wurden gleichzeitig erwärmt, [illegible]n ihnen ein Druck von 60 bis 80 Atmosphären

unterhalten wurde. Die in Ester umgewandelten Mengen erwiesen sich als innerhalb der Versuchsfehler gleich.

Dagegen ist das Volum, welches dem Gemenge zu Gebote steht, von grossem Einfluss, insbesondere bei höheren Temperaturen, wo die Stoffe Dampfform annehmen. Es wurden zwei Proben des Alkohol-Essigsäuregemisches 10 Stunden auf 200° erhitzt, wobei die eine in einer zugeschmolzenen Röhre sich befand, so dass jedes Gramm den Raum von 2·6 ccm zur Verfügung hatte. Die andere Probe kam in einen luftleeren Kolben, wo für jedes Gramm 1351 ccm vorhanden waren. Die erste Probe hatte den Grenzzustand mit 65·2 Proz. Ester erreicht, in der zweiten waren nur 10 Proz. Ester entstanden. Gleiches gilt für die Zersetzung von Estern mit Wasser. Der Grenzzustand wird in gasförmigen Systemen verschoben, indem sich mehr Ester bilden kann, als in flüssigen.

Der gleiche Erfolg wird hervorgebracht, wenn das Gemenge mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnt wird. Die Autoren benutzten Benzol, und fanden eine erhebliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso verhält sich Äther, nur dass er in noch höherem Masse verlangsamend wirkt.

Die Untersuchungen über den Einfluss der Natur der Säure und des Alkohols ergaben folgendes. Werden mit demselben Alkohol verschiedene Säuren derselben homologen Reihe zusammengebracht, so nimmt die Geschwindigkeit der Esterbildung mit steigendem Molekulargewicht der Säure ab. Versuche mit anderen Säuren ergaben, dass Weinsäure schneller als Citronensäure, und diese schneller als Essigsäure wirkte. Bei den verschiedenen Alkoholen lässt sich ein Einfluss des Molekulargewichts in der homologen Reihe nicht erkennen, dagegen verhalten sich Alkohole, die verschiedenen Reihen angehören, verschieden.

Auf die sehr mannigfaltigen Beziehungen bei der Wechselwirkung von Säuren und Alkoholen in verschiedenen Verhältnissen kann ich hier nur hinweisen, da später sich wiederholt ein Anlass geben wird, auf sie zurückzukommen.

Berthelot schliesst an diesen Teil der Experimentaluntersuchung eine theoretische Studie über die Geschwindigkeit der Esterbildung[1]). Diese ist bemerkenswert als einer der ältesten Versuche, in dies Gebiet mit mathematischen Hilfsmitteln einzudringen, doch war das Problem verwickelter, als der Autor es ansetzt, und daher genügen die

[1]) A. ch. ph. (3) 66, 110. 1862.

Ergebnisse nicht. Indessen soll auf die prinzipiell richtige Formulierung der grundlegenden Annahme besonders hingewiesen werden, dass nämlich die in jedem Augenblicke gebildete Estermenge proportional dem Produkt der wirkenden Stoffe und umgekehrt proportional dem eingenommenen Raume ist. Nur in der Anwendung zeigen sich Fehler, insofern als Berthelot die Esterbildung wie eine einseitig verlaufende Reaktion auffasst und berechnet, während doch aus seinen eigenen Versuchen hervorgeht, dass, sowie die vier Stoffe Alkohol, Säure, Ester und Wasser gleichzeitig vorhanden sind, auch gleichzeitig die entgegengesetzen Reaktionen, Bildung von Ester und Wasser, und Rückbildung von Alkohol und Säure erfolgen.

Die dritte Abhandlung[1]) hat den oben erwähnten Grenzwert der Verbindung zwischen Säure und Alkohol zum Gegenstande. Es wurden folgende Thatsachen festgestellt.

Die Grenze eines gegebenen Gemenges ist von der Temperatur nahezu unabhängig. Von einem Gemenge gleicher Äquivalente Bernsteinsäure und Alkohol waren z. B. verbunden:

nach	90	Stunden	bei 100°	65·2	Proz.
„	5	„	„ 180°	65·2	„
„	26	„	„ 200°	65·7	„
„	28	„	„ 210°	66·0	„

Die Grenze ist aber abhängig davon, ob das Gemenge homogen bleibt. Scheidet sich Wasser aus, so wird mehr Ester gebildet, und sorgt man, dass es ganz entfernt wird, so wird die Verbindung des Alkohols und der Säure vollständig.

Ferner nimmt der Grenzwert zu, wenn ein grösserer oder geringerer Teil der Mischung gasförmig wird, dagegen bleibt er fast unverändert, wenn die Volumvergrösserung durch ein indifferentes Mittel, z. B. Aceton, erfolgt.

Der Einfluss der chemischen Beschaffenheit der Säure und des Alkohols auf den Grenzwert ist gleichfalls sehr gering, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

			Grenze	
Äthylalkohol	mit	Essigsäure	66·9	
„	„	Buttersäure	69·8	
„	„	Valeriansäure	67·6	
„	„	Stearinsäure	72·0	(ungefähr)
„	„	Benzoesäure	67·0	
Methylalkohol	„	Essigsäure	67·5	
„	„	Valeriansäure	65·9	
	„	Benzoesäure	64·5	

[1]) (

			Grenze
Amylalkohol	mit	Essigsäure	68·9
„	„	Buttersäure	70·7
„	„	Valeriansäure	70·5
„	„	Benzoesäure	70·0
Athal	„	Essigsäure	71·0
„	„	Valeriansäure	72·0
Menthol	„	Essigsäure	60·0
Kamphol	„	„	71·4
Benzylalkohol	„	„	63·3
Cholesterin	„	„	61·3
Äthylenglycol	„	„	68·8
Glycerin	„	„	69·3
„	„	Valeriansäure	71·4
Erythrit	„	Essigsäure	69·5
Alkohol	„	Bernsteinsäure	65·5
„	„	Brenzweinsäure	67·2
„	„	Korksäure	65·7
„	„	Sebacylsäure	66·4
„	„	Weinsäure	66·6
Methylalkohol	„	Bernsteinsäure	66·1
Amylalkohol	„	„	65·2
Alkohol	„	Citronensäure	66·6

Wenn auf eine bestimmte Menge einer Säure steigende M
Alkohol genommen werden, so steigt der Grenzwert an, um schlie
bis auf 100 zu gelangen. Die nachstehende Tabelle gewährt eine
sicht dieser Verhältnisse; n ist die Zahl der Äquivalente Alkoh
ein Äquivalent Essigsäure.

n	Grenze	n	Grenze	n	Grenze
0·2	19·3	1·5	77·9	12·0	93·2
0·45	39·0	2·0	82·8	19·0	95·0
0·50	42·0	2·8	85·6	50·0	100·0
0·67	54·6	4·0	88·2		
1·00	66·5	5·4	90·2		

Für andere Säuren und Alkohole ist das Verhältnis fast das gl
Die Zahlen zeigen auf das deutlichste die Zunahme der Wirkun
der Masse; ihre theoretische Berechnung wird später gezeigt und
geführt werden.

Setzt man von vornherein etwas fertigen Ester dazu, so wi
Umsetzung vermindert und die Grenze herabgedrückt, indem das G
gewicht schon früher eintritt. Das gleiche gilt für einen Zusat
Wasser. Die Autoren bestimmen die Grenzwerte für eine grosse
von Verhältnissen verschiedener Säuren. Soweit diese Ergebnis
die Verwandtschaftslehre Interesse haben, werden sie später Erwä
finden.

In neuerer Zeit hat N. Menschutkin[1]) diese Arbeiten fortgesetzt. Es ergaben sich dabei bestimmte Beziehungen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten und der Konstitution der Säuren und Alkohole, und zwar in dem Sinne, dass die primären, sekundären und tertiären Verbindungen zunehmend geringere Geschwindigkeit der Esterbildung aufwiesen.

23. **Die Dissociationserscheinungen.** Dass bei höherer Temperatur viele Stoffe sich zersetzen, ist eine den Chemikern von alters her geläufige Erscheinung. Dass bei hinreichend hohen Temperaturen vermutlich alle Verbindungen in ihre Elemente zerfallen, ist eine Meinung, die gleichfalls immer Vertreter gefunden hat, wiewohl sie nicht richtig ist. Wurde doch selbst der Vorschlag gemacht[2]), aus der Temperatur, bei welcher die Zersetzung stattfindet, auf die Stärke der chemischen Verwandtschaft, welche die Elemente der Verbindung zusammenhält, einen Rückschluss zu ziehen.

Mit dem Studium der Gesetze, welchen der Zerfall chemischer Verbindungen in der Wärme unterworfen sind, befassten sich indessen erst H. de Sainte-Claire Deville und seine Schüler. Der erste beschränkte sich wesentlich darauf, die Thatsache des Zerfallens bei verschiedenen Stoffen nachzuweisen, bei denen man bisher kein solches vermutet hatte, und die fundamentale Erscheinung festzustellen, dass innerhalb weiter Temperaturgrenzen das Zerfallen nur teilweise eintritt, und erst vollständig wird, wenn man eines der Zersetzungsprodukte in dem Masse, wie es sich gebildet, entfernt.

Um den teilweisen Zerfall des Wasserdampfes bei starker Rotglut nachzuweisen[3]), brachte er in ein auf diese Temperatur erhitztes Porzellanrohr ein Schiffchen mit Bleiglätte, welche im geschmolzenen Zustande im Stande ist, Sauerstoff aufzunehmen, der beim Erstarren unter Spratzen entweicht. Wenn ein schneller Strom von Wasserdampf über das Bleioxyd streicht, so nimmt dasselbe gleichfalls Sauerstoff auf, und in den kälteren Teilen des Rohrs finden sich Anflüge von metallischem Blei, welches durch den freigewordenen Wasserstoff aus dem Oxyd reduziert ist. Ähnlich verhält sich, wie Regnault schon früher gezeigt hatte, metallisches Silber.

In einer späteren Mitteilung[4]) zeigte er, dass man auch durch Diffusion den Wasserstoff aus glühendem Wasserdampf isolieren könne.

14. 1879 u. ff.
I, 129. 1852.

Indessen ist die Zersetzung immer nur geringfügig, so dass sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Dampfdichte, welche von Deville und Troost bei Rotglut bestimmt worden war, ausübt.

Deville nimmt daher an, dass nur ein bestimmter, von der Temperatur abhängiger Teil des Wassers zersetzt wird und stellt in Analogie mit der Dampfspannung den Begriff einer Dissociationsspannung auf, indem er auf die allgemeine Ähnlichkeit beider Erscheinungen hinweist. Dieselbe hat sich später als viel weiter gehend bewährt, als Deville seiner Zeit absehen konnte.

Spätere Mitteilungen[1]) bringen weitere Versuche über die Zerlegung beständiger Verbindungen durch die Wärme. Die Wiedervereinigung der Produkte wurde dadurch teilweise verhindert, dass in der Achse des weissglühenden Porzellanrohres, durch welches die Gase geleitet wurden, ein dünnes Silberrohr geführt wurde, durch welches ein beständiger Strom von kaltem Wasser floss. Dadurch wurden die an dies Rohr gelangenden Gasteilchen so plötzlich abgekühlt, dass ein Teil unverbunden blieb. So konnte der Zerfall der Kohlensäure, des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure und Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden.

Deville hat die Gesamtheit seiner Versuche, sowie die Schlussfolgerungen, welche er aus ihnen ziehen zu müssen glaubte, in einem eigenen Werke[2]) niedergelegt. Er polemisiert darin auf Grund seiner Beobachtungen sehr heftig gegen den Begriff der Massenwirkung; später wird indessen gezeigt werden, dass gerade die Dissociationserscheinungen sich der allgemeinen Theorie der Massenwirkungen als besonderer Fall auf das beste unterordnen und eines der schlagendsten Beispiele für diese gewähren; eine von Deville veröffentlichte Versuchsreihe gestattet sogar eine recht angenäherte Berechnung, und erweist sich als den Gesetzen der Massenwirkung gehorsam.

24. **Das Gesetz des Dissociationsdruckes.** Devilles Schüler Debray, welcher zuerst das Zerfallen eines festen Stoffes in einen festen und einen gasförmigen untersuchte, fand die vom Erstgenannten wiederholt betonte Analogie mit dem Dampfdrucke so weitgehend, dass dasselbe Gesetz bei beiden Erscheinungen die Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Stoffmenge beherrscht. Bei einer bestimmten Temperatur ist der Druck des durch Dissociation abgetrennten gasförmigen Bestandteils konstant und unabhängig von der zersetzten Menge, also auch unabhängig von dem Raume, welcher dem Zersetzungsprodukt dargeboten wird, wenn nur mindestens soviel des

[1]) C. r. **56**, 729; ebenda **59**, 873; ebenda **60**, 317. 1863—65.

[2]) Leçons sur la dissociation. Paris, Hachette. 1866.

ursprünglichen Stoffes vorhanden ist, dass der gegebene Raum bis zu dem fraglichen Drucke gefüllt werden kann.

Dieses Gesetz, dessen Übereinstimmung mit dem der Verdampfung einer Flüssigkeit vollkommen ist, gilt ausschliesslich für den gegebenen Fall, und nicht für die Dissociation eines Gases oder Dampfes in gasförmige Bestandteile. Es ist von Debray zuerst am kohlensauren Kalk[1]) dargelegt worden. Spätere Versuche[2]) haben freilich erwiesen, dass dieser Vorgang keineswegs so einfach ist, wie ihn Debray darstellt. Doch hat dieser später in den krystallwasserhaltigen Salzen[3]) ein völlig zutreffendes Beispiel gefunden. Gleichzeitig und unabhängig von Debray hat G. Wiedemann die Konstanz des Dissociationsdruckes bei krystallwasserhaltigen Salzen erwiesen, so dass das Gesetz eines von der Menge und dem Raum unabhängigen Dissociationsdruckes für derartige Fälle ausser Zweifel gestellt worden ist.

Genaueres über den Nachweis desselben wird in dem Kapitel über die Theorie der chemischen Gleichgewichte mitgeteilt werden.

25. **Die Energie in der Verwandtschaftslehre.** Ebenso wie die anderen Gebiete der messenden Naturwissenschaften durfte die Chemie, insbesondere die Verwandtschaftslehre, eine entscheidende Förderung von der Anwendung des Energiegesetzes erwarten. Diese Anwendung erfolgte indessen sehr spät; zwar hatte Mayer der chemischen Energie alsbald eine Stelle in seiner ersten Tafel der Energien angewiesen, wie denn der leitende Gedanke bei seiner Entdeckung durch die physiologisch-chemischen Vorgänge im menschlichen Körper gegeben worden war; an eine eingehendere Untersuchung dieser Energieart hat er indessen nicht gedacht. Auch Helmholtz beschäftigt sich in seiner „Erhaltung der Kraft“ nur beiläufig mit den chemischen Erscheinungen, insofern sie Beziehungen zu den galvanischen und physiologischen haben; eine Anwendung des Erhaltungsgesetzes auf das Gebiet der rein chemischen Vorgänge und ein Versuch, Gesetze dieses Gebietes aus dem allgemeinen Gesetze abzuleiten, wie ihm das bei den mannigfaltigsten physikalischen Erscheinungen so glänzend gelungen war, findet sich nicht vor.

Den ersten Versuch, die Grösse der chemischen Verwandtschaft mit Hilfe der inzwischen entwickelten Begriffe der Thermodynamik zu bestimmen, finden wir nicht früher als 1854 in Julius Thomsens „Grund-

---

[1]) C. r. **64**, 603. 1867.
[2]) Weinhold, Pogg. **149**, 221. 1879 und Raoult, C. r. **92**, 189. 1881.
[3]) C. r. **79**, 890. 1874.

züge eines thermochemischen Systems" angestellt[1]). Diese Darlegungen sind für die wissenschaftlichen Anschauungen eines sehr langen Zeitraumes massgebend geworden, so dass es recht und billig erscheint, sie hier eingehender mitzuteilen; sie lauten:

„Mit dem Ausdruck Affinität bezeichnet man die Kraft, welche die Bestandteile einer Verbindung zusammenhält.

„Soll eine Verbindung zersetzt werden, sei es entweder direkt durch den Einfluss der Wärme, des Lichtes, der Elektrizität u. s. w., oder durch einen hinzugefügten Körper, so muss die Affinität überwunden werden; es ist ein Kraftaufwand nötig, dessen Grösse von der Stärke der Affinität abhängig ist.

„Denken wir uns einerseits eine Verbindung zersetzt in ihre Bestandteile, andererseits diese Bestandteile wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigt, so haben wir zwei entgegengesetzte Prozesse, deren Anfang und Ende umgekehrt gleich sind. Es ist also einleuchtend, dass die Grösse der Kraft, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Verbindung zu zersetzen, der gleich sein muss, welche entwickelt wird, wenn die fragliche Verbindung sich wieder aus ihren getrennten Bestandteilen bildet.

„Die Grösse der Kraft, welche sich bei der Bildung einer Verbindung entwickelt, können wir nun nach einem absoluten Masse messen: sie ist gleich der Wärmemenge, welche bei der Bildung der Verbindung entwickelt wird.

„Um also eine Verbindung zu zersetzen, um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft notwendig, deren Grösse durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandteilen hervortritt.

„Die Affinität zweier Körper zeigt sich durch das Vermögen, sich unmittelbar mit einander verbinden zu können; findet die Vereinigung statt, so entwickelt sich die entsprechende Wärmemenge.

„Wenn dagegen keine Affinität, oder vielmehr eine Abneigung zwischen den Körpern besteht, ist eine Verbindung direkt nicht herzustellen. Es ist dazu eine Kraft erforderlich, deren Grösse der Abneigung der Elemente entspricht. Sind aber einmal solche Verbindungen auf Umwegen dargestellt, so sind sie leicht und direkt zersetzbar; sie ähneln dem Kegel, der auf seiner Spitze steht, und der durch den geringsten Stoss aus seiner Stellung fällt. Die Zersetzung geschieht unter Ent-

[1]) Pogg. 92, 34. 1854.

wicklung einer Kraft, deren Grösse der gleich ist, welche bei der Bildung der Verbindung latent wird.

„Wenn eine Verbindung durch einen anderen Körper, einfach oder zusammengesetzt, zersetzt wird, so dass sich dadurch neue Verbindungen bilden, oder vorher gebundene Körper aus ihren Verbindungen ausgeschieden und durch andere vertreten werden, dann geschieht dieses aus dem Grunde, weil sich dadurch stärkere Affinitäten befriedigen; denn in der Chemie gilt das Recht des Stärkeren, die stärkeren Affinitäten werden sich stets geltend machen.

„Um aber die schwächeren Affinitäten zu überwinden, ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich, als die Grösse der Kraft, welche sich durch Befriedigung der stärkeren Affinitäten entwickelt; es muss also bei eintretender Zersetzung eine Entwicklung von Kraft stattfinden.

„Da aber die chemische Kraft, indem sie sich entwickelt, unter gewöhnlichen Umständen sich als eine Wärmeentwicklung zeigt, so folgt, dass jede chemische Zersetzung dieser Art von einer Wärmeentwicklung begleitet sein wird.

„Fassen wir aber diesen Satz mit den vorhergehenden zusammen, so erhalten wir den folgenden allgemeinen Schluss:

„Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet.

„Es ist in der Chemie, wie in der Mechanik; nur dann ist eine Bewegung eines Systems von Körpern möglich, wenn die Summe sämtlicher statischen Momente mit Rücksicht auf die Bewegungsrichtung positiv ist."

Die Ansichten, welche sich hier ausgesprochen finden, sind das wissenschaftliche Glaubensbekenntnis der Chemiker in dieser Frage bis in das letzte Jahrzehnt geworden, und es ist daher nötig, der geschichtlichen Entwicklung vorgreifend, bereits hier einige kritische Bemerkungen anzuknüpfen. Vor allen Dingen fällt die vorhandene Verwechselung zwischen Kraft und Energie auf; die chemische Affinität wird wie eine Kraft im engeren Sinne, wie eine Intensitätsgrösse betrachtet; als ihr Mass soll aber eine Energie, die Wärmetönung, dienen. Es ist bereits betont worden, dass Mayer und Helmholtz, die beide das Wort Kraft in dem Sinne der Energie brauchen, sich darüber ganz klar sind, dass es sich nicht um die Grösse handelt, für welche das Parallelogramm der Kräfte gültig ist, sondern um eine andere, die wir jetzt Arbeit oder Energie [illegible]ren mechanische Bedeutung ihnen vollkommen bewusst ist. [illegible]t aber in ausgiebigstem Masse gezeigt, dass die Nach[illegible]nals so ungewohnten Gedankenbahnen sich vielfach

diese Klarheit nicht haben verschaffen können, und bis auf den heutigen Tag zieht sich in Laienkreisen der gleiche Irrtum fort, den wir Thomsen hier begehen sehen.

Indessen könnte doch ein Satz aufgestellt werden, nach welchem bei allen chemischen Vorgängen Wärme entwickelt wird, wenn man auch den Satz nicht auf Grund der nicht zutreffenden mechanischen Analogien mehr begründen kann; und in der That geht Thomsen alsbald an die Beantwortung der Frage, wie weit sein Satz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt. Er bemerkt, dass die unter Wärmeaufnahme erfolgende Lösung der Salze in Wasser einen Widerspruch zu bilden scheine. „Ich glaube aber behaupten zu können, dass diese Wirkungen nicht von rein chemischer Natur sind; denn nur da, wo sich die Stoffe nach bestimmten Proportionen, nach Äquivalentzahlen verbinden, sehe ich chemische Wirkungen, und nur solche werde ich betrachten, um die Theorie an der Erfahrung zu prüfen." Auf diese Weise hat Thomsen allerdings den Einwand vorläufig erledigt, aber nicht durch überzeugende Gründe, sondern durch eine willkürliche Bestimmung.

Die Vorgänge, die Thomsen im Sinne seines Prinzips prüft, sind zunächst die Oxydation der Metalle durch dampfförmiges und flüssiges Wasser unter Abscheidung von Wasserstoff. Er findet, dass nach der Wärmetönung Zink und Eisen den Wasserdampf zersetzen müssen, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber dagegen nicht, was auch mit der Erfahrung übereinstimmend ist; umgekehrt müssen die Oxyde der letzteren Metalle durch Wasserstoff zersetzt werden, und die der ersteren nicht. Hier liegt ein Widerspruch vor, indem Eisenoxyd leicht durch Wasserstoff reduziert wird. Thomsen bemerkt dazu, dass (damals) die Wärmetönung bei der Bildung des Eisenoxyds nicht bekannt war, so dass die Reduktion des Oxyds möglich erscheine, während die vorige, auf das Oxydul geführte Rechnung einen Überschuss zu Gunsten des Oxyduls ergab. Dadurch könnte aber offenbar nur die Reduktion des Oxyds zu Oxydul erklärt werden, nicht aber die zu Metall, und so bleibt der Widerspruch unaufgeklärt[1]). In der That haben auch die späteren ge-

[1]) Es ist sehr bemerkenswert, dass Berzelius über diese Verhältnisse völlig im klaren war; in seinem Lehrbuche (3. Aufl. III, 424) bemerkt er: „Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, dass das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet, und auf der anderen von Wasserstoffgas reduziert wird, da beides bei derselben Temperatur stattfindet; aber dieses hängt von dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, dass die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, wie von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom Wasserstoffgas reduziert

naueren Untersuchungen erkennen lassen, dass es sich hier um einen Fall handelt, wo die beiden entgegengesetzten Reaktionen gleichzeitig erfolgen können, je nach dem Mengenverhältnis des Wasserstoffs und Wasserdampfs, und wo somit jedenfalls die eine der beiden unter Wärmeverbrauch stattfinden muss.

Auch für die darauf angestellte Rechnung, welche Metalle das flüssige Wasser zersetzen werden, ergiebt sich ein solcher Widerspruch. Thomsen findet, dass dies durch Kalium, Natrium und Zink erfolgen muss, nicht aber durch Eisen, und führt an, dass Berzelius die Zersetzung des flüssigen Wassers durch Zink unter Wasserstoffentwicklung beobachtet habe. Aber die gleiche Eigenschaft kommt auch dem Eisen zu, welche sie nach der thermochemischen Theorie nicht haben sollte.

Wir sehen hier schon beim ersten Anfange der thermochemischen Verwandtschaftslehre die Widersprüche gegen ihre Voraussetzungen auftreten, die sich in ihrer ganzen späteren Geschichte wiederholen. Und gleichzeitig erkennen wir die Wendung, vermittelst deren dieser Widerspruch beseitigt werden soll: die Einschränkung der Gültigkeit des Grundsatzes auf „rein chemische“ Vorgänge. Dass der Begriff eines „rein chemischen Vorganges“ selbst jedenfalls willkürlich ist, und dass auch, wenn er zugegeben wird, der beabsichtigte Zweck nicht erreicht wird, macht sich freilich auch schon bei diesem ersten Anfange geltend; die Überzeugung von der theoretischen Richtigkeit des Grundsatzes ist aber noch viel zu gross, als dass eine unbefangene Prüfung möglich wäre.

Die weiteren Betrachtungen Thomsens beziehen sich auf die Zersetzung der verschiedenen Säuren durch Metalle; die auf Grund der Messungen von Favre und Silbermann berechneten Wärmetönungen geben ihm lauter Bestätigungen der Theorie. Hierbei kommen einige Gedanken zur Geltung, die später von anderen als eigene vorgebracht worden sind. So betont Thomsen, dass bei der Verdünnung der konzentrierten Salzsäure eine ziemlich beträchtliche Wärmemenge frei wird; es könne also

wird, weil die Produkte der Oxydation und Reduktion immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegenwirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefässe verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduktion immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydiertes Eisen auf der anderen Seite sich in einem solchen Verhältnisse befänden, dass sie sich das Gleichgewicht halten.“ Bis auf die letzte Bemerkung, die dagegen verstösst, dass bei festen Stoffen keine Massenwirkung vorhanden ist, muss die Darlegung als vollkommen zutreffend bezeichnet werden.

ein Metall starke Salzsäure zersetzen, welches schwache nicht zersetzen kann, wenn seine Reaktionswärme zwischen den beiden entsprechenden Werten liegt. Auf ähnliche Weise erklärt er, warum gasförmiger Chlorwasserstoff durch Sauerstoff zersetzt wird, während umgekehrt Chlorwasser (im Licht) Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt: im zweiten Falle ist die Reaktionswärme um die Auflösungswärme des Chlorwasserstoffs in Wasser grösser.

Ähnliche Betrachtungen werden für Schwefelsäure und Salpetersäure angestellt, wobei insbesondere die grosse Wirkung der letzteren gegen Metalle auf die geringe Zersetzungswärme in Sauerstoff und Stickoxyd zurückgeführt wird. Hier tritt auch zuerst der vielbenutzte Begriff der Hilfsreaktion, wie man ihn nennen kann, auf. „Bekanntlich lösen sich Legierungen von Platin und Silber in Salpetersäure, Legierungen von Kupfer und Zink in Schwefelsäure, während Platin und Kupfer sich im freien Zustande nicht in diesen Säuren lösen. Man nennt diese Wirkung eine Kontaktwirkung; die Erscheinung findet aber wohl ihre Erklärung auf folgende Weise. Sowohl durch Lösung des Zinks wie des Silbers in der fraglichen Säure wird Wärme entbunden; sind nun aber diese Metalle mit anderen vereinigt, z. B. hier mit dem Platin und dem Kupfer, so tritt die Legierung als ein selbständiges Metall auf, dessen Lösungsfähigkeit von der Zusammensetzung abhängig ist. Die Wärme, die sich durch das eine Metall, wäre es im freien Zustande, entwickeln würde, wird zur Lösung des anderen verwendet.“

Hierbei bleibt unklar, warum nur die durch das andere Metall entwickelte Wärme diese Eigenschaft haben soll, während auf andere Weise zugeführte Wärme sie nicht hat.

Ein weiteres sehr ausgedehntes Kapitel widmet Thomsen einer anderen Anwendung seines Grundsatzes, nämlich zur Bestimmung von Reaktionswärmen solcher Vorgänge, die nicht unmittelbar gemessen worden sind. Indem er solche Vorgänge mit anderen in Beziehung setzt, die thermisch bekannt sind, gelangt er aus der Kenntnis der möglichen Reaktionen zu der Bestimmung von Grenzwerten, zwischen denen die gesuchte Zahl liegen muss. So handelt es sich beispielsweise um die Bildungswärme der Schwefelsäure. Diese muss kleiner sein, als die aller Stoffe, welche auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure sich bilden können; andererseits muss sie grösser sein, als die aller Stoffe, welche Schwefel oder schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiren können. Auf diese Weise gelingt es ihm, zwei ziemlich nahe Grenzwerte zu finden, zwischen denen der gesuchte Wert liegen muss, die Richtigkeit des

Grundsatzes natürlich vorausgesetzt. Die weitere Durchführung dieses Gedankens braucht hier nicht geschildert zu werden.

Schliesslich beschäftigt sich Thomsen mit den Verbindungen, die unter Wärmeaufnahme aus ihren Bestandteilen gebildet werden, wie Schwefelkohlenstoff und Cyan, und die dennoch bei höherer Temperatur sich freiwillig bilden. Hier hilft er sich mit dem Hinweis, dass uns die spezifischen Wärmen der Stoffe unbekannt sind, und dass wir daher nichts darüber aussagen können, ob sie auch bei der hohen Bildungstemperatur Wärme verbrauchen. Thatsächlich ist letzteres der Fall; diese Stoffe ergeben daher allerdings unzweifelhafte Widersprüche gegen den Grundsatz. Umgekehrt muss er verlangen, dass alle Stoffe, die sich freiwillig zersetzen, dies unter Wärmeentwicklung thun. Er weist dies an einigen Beispielen, wie Chlorstickstoff u. s. w. nach; doch ist auch hier bekannt, dass, zumal bei höherer Temperatur, viele freiwillige Zersetzungen erfolgen, bei denen umgekehrt Wärme aufgenommen wird.

Die Abhandlung, die trotz ihrer Irrtümer mächtig anregend gewirkt hat, schliesst mit einem „Fortsetzung folgt“; indessen dauerte es nicht weniger als fünfzehn Jahre, bis diese Fortsetzung erschien, und zu dieser Zeit war die Frage durch die entscheidende Arbeit von Guldberg und Waage in ein ganz anderes Stadium getreten.

26. **Erörterungen von Schröder van der Kolk.** Ein weiterer Versuch, die Gesetze der inzwischen entwickelten Thermodynamik auf die Verwandtschaftslehre anzuwenden, liegt von dem Holländer Schröder van der Kolk vor[1]). Ein entscheidender Fortschritt lässt sich allerdings auch hier nicht nachweisen, indessen enthalten die Darlegungen einige richtige Gedankenansätze, die nur nicht zur Entwicklung gelangt sind.

Schröder beginnt mit einer Besprechung der Dissociationsversuche von Deville, und zieht aus ihnen den Schluss: „Wenn Körper bei Erhitzung unter Wärmeentwicklung in einen anderen Zustand übergehen, tritt der vorige Zustand bei nachfolgender Abkühlung nicht wieder ein.“ Der Satz wird an einer Reihe von Beispielen erläutert, und etwaige Ausnahmen werden als wahrscheinlich nur scheinbar hingestellt. Indessen bemerkt er alsbald: „Die chemische Affinität zwischen den Molekülen (die sich Schröder ganz als eine mechanische Anziehungskraft denkt) kommt selbstverständlich mit in Betracht, und diese lässt sich so stark denken, dass sie die für die Verbindung geforderte Energie der äusseren [illegible]“ Als Beispiel für eine solche Wirkung werden zu-[illegible]gen angeführt.

[1]) [illegible] 277. 1867.

Stellt sich Schröder somit auf einen Standpunkt, welcher über die rein thermische Affinitätstheorie Thomsens hinausgeht, so hält er ihn doch bei seinen späteren Erörterungen nicht fest, dergestalt, dass er in seiner zweiten Abhandlung die Ausnahme bei den Kältemischungen für vermutlich nur scheinbar erklärt. Der Irrtum rührt daher, dass er den Satz von Clausius, dass die Wärme nie von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergeht, auf die chemischen Vorgänge anzuwenden sucht, dabei aber übersieht, dass der Satz nur für vollständige Kreisprozesse Geltung hat, und keineswegs für einzelne Zustandsänderungen. Eine jede Verdampfung einer Flüssigkeit in einem ungesättigten Raume beweist ja das Gegenteil. Es ist nützlich, auf diesen Fehler schon hier hinzuweisen, wo er zum ersten male begangen wird; später hat er sich sehr oft wiederholt, und in ihm hat man meist die theoretische Stütze jenes Grundsatzes gesehen, dass alle chemischen Vorgänge unter Wärmeentwicklung erfolgen müssten.

Dazwischen finden sich wieder klare Auseinandersetzungen gegen die thermische Affinitätslehre. „Im allgemeinen hat man die Verbindungswärme als ein Mass der chemischen Affinität betrachtet; wenn aber auch die Versuche im ganzen genommen bei stärkeren Verbindungen eine grössere Verbindungswärme zeigen, so stellen sich doch viele und fremdartige Abweichungen heraus, die fortwährend diesen Satz als vollkommen bewiesen anzunehmen verhindern.“ Und nun führt Schröder eine ganze Anzahl durchaus zutreffender Beispiele an, in denen chemische Vorgänge freiwillig unter Wärmeaufnahme erfolgen. „Es folgt aus dem obenstehenden, dass Affinität und Verbindungswärme unmöglich aus einander abzuleiten sind; es handelt sich hier nämlich um zwei ganz ungleichartige Grössen.“ Und später, nach einer Darlegung der mechanistischen Theorie der chemischen Vorgänge: „Die zwischen zwei Atomen wirkende Kraft kann nach dieser Betrachtung abhängig sein: 1) von der Natur der beiden Atome; 2) von der Richtung; 3) von der Entfernung; 4) von der Einwirkung der benachbarten Atome. Die Wirkung der Äthermoleküle, Schwingungszustände und elektrische Wirkungen gehören überdies zu den Daten, über welche man zur Erklärung der chemischen Erscheinungen verfügen kann.

„Diese Gesamtkraft ist mit dem Namen Affinität belegt worden. Diese kann also zwischen zwei Körpern je nach Umständen sehr verschieden sein, so wie sie bekanntlich sich mit der Temperatur ändert.

„Wäre aber auch die Wirkung aller einwirkenden Kräfte genau bekannt, so folgte daraus keineswegs, dass wir die chemischen Erscheinungen voraussagen könnten, da die Aufgabe eine äusserst verwickelte

sein würde. Schon für das viel einfachere Theorem der drei Körper fehlt bisher die allgemeine Lösung.

„Noch weit schwieriger scheint die umgekehrte Aufgabe zu sein, aus den bekannten chemischen Erscheinungen die bedingenden Kräfte abzuleiten. Es kann also nicht wundern, dass diese Molekularwirkungen bisher fast völlig unbekannt sind, und dass der Begriff der Affinität ziemlich vag ist.

„Von desto grösserem Werte scheint deshalb die Anwendung des Theorems der mechanischen Energie auf die chemischen Erscheinungen zu sein. Hier kommt vor allem die Verbindungswärme in Betracht welche als Mass der bei der Verbindung verlorenen Energie betrachtet werden kann, und also eines Produkts, dessen einer Faktor die Affinität ist und der andere die unter der Wirkung dieser Kraft auftretende molekulare Stellungsänderung. Es ist also die Affinität keineswegs der Verbindungswärme proportional zu setzen."

Es ist an diesen Betrachtungen zunächst das unbedingte Zutrauen in die mechanistische Hypothese bemerkenswert, welches um jene Zeit alle Gemüter erfüllte. Trotz der völlig berechtigten hoffnungslosen Schilderung der Schwierigkeiten, in welche die Hypothese, die chemischen Vorgänge seien mechanische, den Forscher schon bei seinem ersten Schritte stürzt, kommt dem Verfasser gar nicht der Gedanke, dass eine solche Theorie unnütz ist und daher keine Existenzberechtigung hat, sondern er ergiebt sich in das Schicksal wie in etwas Unabänderliches.

Was die Betrachtungen über die Affinität anlangt, so ist an ihnen als wesentlich zu bezeichnen, dass diese Grösse hier nur als ein Faktor der chemischen Energie betrachtet wird. Hierin liegt in der That ein Fortschritt, wenn auch die Zerlegung nicht richtig vorgenommen ist und auf einer völlig hypothetischen Grundlage ruht. Doch ist auch dieser kleine Fortschritt den Zeitgenossen unzugänglich geblieben.

27. **Das „dritte Prinzip".** Etwa um die gleiche Zeit beginnt die Beschäftigung M. Berthelots mit thermochemischen und Affinitätsfragen, und wir wenden uns daher sachgemäss zu den Ansichten dieses Forschers. Wenn diese auch wie die eben besprochenen nur noch geschichtliche Bedeutung haben, da sie nicht nur schon früher von mehreren Forschern bestritten, sondern auch letzter Zeit[1]) von ihrem Autor nach langem Kampfe formell aufgegeben worden sind, so haben sie doch so lange eine [illegible]ch nur künstlich erzwungene Rolle gespielt, dass unsere ge[illegible]ung ohne ihre Berücksichtigung unvollständig wäre.

Macht sich doch sogar die merkwürdige Erscheinung geltend, dass in derselben Zeitschrift (den Comptes rendus der Pariser Akademie), in welcher die Lossagung des Autors stattgefunden hatte, fortlaufend Arbeiten erscheinen, in denen dieser Irrtum fortgeführt wird, als wäre nie ein Zweifel an der wissenschaftlichen Zulässigkeit des Satzes erhoben worden.

Der erste Ausspruch eines derartigen Satzes durch Berthelot ist 1867[1]) erfolgt; er lautet: „Ich glaube, dass man folgendes allgemeine Prinzip aussprechen kann: dass jede chemische Reaktion, die eine erhebliche Wärmemenge entwickeln kann, notwendig und unmittelbar erfolgt, wenn sie den nachstehenden Bedingungen genügt, von denen nur die erste fundamental ist:

„1. Die Reaktion muss zu denen gehören, die ihr Ende in sehr kurzer Zeit nach dem Beginn erreichen.

„2. Die Reaktion muss zu denen gehören, die von selbst bei der Anfangstemperatur des Versuches beginnen. Die durch diese Bedingung ausgeschlossenen Reaktionen erfolgen dem Prinzip gemäss, wenn man ihr Eintreten veranlasst hat, etwa durch eine Temperaturerhöhung oder anderweit.

„3. Schliesslich müssen die ursprünglichen und die entstehenden Stoffe zu demselben Typus gehören, d. h. gleichen chemischen Funktionen entsprechen. — Ich führe diese Bedingung ein, um die Voraussicht der Thatsachen zu erleichtern; doch scheint sie mir nicht unumgänglich zu sein.

„Dies Prinzip umfasst alle schnellen Reaktionen, die von selbst zwischen Gasen erfolgen, sowie die Mehrzahl der Vorgänge auf nassem Wege, wie die doppelten Zersetzungen der Salze, die Verdrängungen der Metalle durch Metalle, der Säuren durch Säuren, der Basen durch Basen etc.[2]). Es beherrscht die Gesetze von Berthollet; denn es ergiebt die gleichen Vorausbestimmungen in den Fällen, wo diese Gesetze sich bestätigen, und lässt die Fälle voraussagen, in denen diese Gesetze nicht zureichen, wie z. B. bei der Verdrängung des Jods, eines festen Stoffes, durch Chlor, einen gasförmigen, oder bei der Lösung der unlöslichen Salze schwacher Säuren durch starke Säuren u. s. w."

Die Notiz schliesst mit der Darlegung einiger Fälle, in denen sich das Prinzip bestätigt hat.

Wie man sieht, handelt es sich zunächst um einen Satz von ziem-

---

[1]) C. r. **64**, 413. 1867.

[2]) „Der Fall, in welchem sich ein Stoff in Gasgestalt entwickelt, verlangt eine besondere Untersuchung, ebenso gewisse Fälle der Verflüssigung und Diffusion. Diese Untersuchung ist für diesen Ort zu lang; sie bestätigt das Prinzip im allgemeinen und präzisiert es."

lich eingeschränkter Bedeutung, da er sich nur auf schnelle Reaktionen beziehen soll, welche Bedingung für fundamental erklärt wird. Im Laufe der Zeit ist Berthelot dazu gelangt, dem Satze einen immer weiteren und weiteren Inhalt zuzuschreiben, bis er ihn für ein ganz allgemeines Prinzip erklärt hat. Diese weiteren Stufen kennzeichnen sich folgendermassen. Im Jahre 1869[1]), also zwei Jahre nach der ersten Veröffentlichung, wird der oben gegebene Text mit geringen Abänderungen wiederholt, insbesondere wird wieder das grösste Gewicht auf die Bedingung gelegt, dass der Vorgang ein schnell verlaufender sein muss. Die Verallgemeinerung des Satzes verbot sich insbesondere dadurch, dass für die von Berthelot selbst eingehend untersuchte Bildung des ameisensauren Natrons aus Natron und Kohlenoxyd ($NaOH + CO = NaCOOH$) aus den vorhandenen Zahlen sich eine bedeutende Wärmeabsorption berechnete, während doch dieser Vorgang selbst bei gewöhnlicher Temperatur und bei völliger Dunkelheit erfolgt[2]).

Im folgenden Jahre werden neue Versuche über die Bildung der Schwefelmetalle zur Stütze des Prinzips herangezogen[3]), wobei dessen Beschränkung auf schnell verlaufende Vorgänge von neuem betont wird. Gleichzeitig verwahrt sich Berthelot dagegen, dass etwa ein ähnlicher Satz von Dumas ausgesprochen worden wäre, wie Deville eben behauptet hatte[4]); ebenso stellt er jede derartige Äusserung von seiten Chevreuls und Favre und Silbermanns, auf welche Deville gleichfalls hingedeutet hatte, in Abrede, „um jedem Verdacht einer heimlichen Entlehnung zuvorzukommen“.

Von Thomsens früherer Veröffentlichung hatte Berthelot anscheinend bis zu dieser Zeit keine Kenntnis; auch dauerte es noch einige Zeit, bis dieser den Satz als sein Eigentum in Anspruch nahm[5]). Er that es im Jahre 1873, und rief dadurch eine heftige Entgegnung Berthelots hervor, in welcher dieser seinen Standpunkt dem Satze gegenüber merkbar veränderte. Während er früher unbedingt an seiner Priorität den von Deville Genannten gegenüber festgehalten hatte, wollte er nunmehr[6]) in dem Satze selbst nichts wesentlich neues sehen. Er

---

[1]) Ann. chim. phys. (4) 18, 103. 1869.

[2]) Spätere Versuche haben die Irrtümlichkeit der hier benutzten Zahl von Favre und Silbermann ergeben (II, 1, 400); thatsächlich erfolgt der Vorgang unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung, wie aus den späteren Messungen von Thomsen und Berthelot selbst (a. a. O.) hervorgeht, so dass dieser Einwand fortfällt.

[3]) C. r. 71, 303. 1870.

[4]) C. r. 71, 205. 1870.

[5]) Ber. 6, 423. 1873.

[6]) Bull. soc. chim. 19, 485. 1873.

führt ihn in der Fassung Thomsens an und fährt dann fort: „Ich weiss nicht, ob ich mich täusche, aber dieser Ausspruch scheint mir weder original, noch der Gesamtheit der Thatsachen entsprechend. Dass er original sei, ist schwerlich anzunehmen: denn es ist eine Wahrheit, die seit einem Jahrhundert in der Wissenschaft banal ist, dass im allgemeinen die chemische Wirkung von Wärmeentwicklung begleitet ist. Aber diese Wärmeentwicklung findet nicht immer statt, und es kann zuweilen auch eine Wärmeabsorption bei rein chemischen Vorgängen entstehen, d. h. bei solchen, die weder von Aggregatzustandsänderungen, noch von Zersetzungen begleitet sind, die von einer einfachen Temperaturerhöhung herrühren.“ Und nun legt Berthelot dar, wie erst durch seine Art der Erklärung der vorhandenen Widersprüche gegen das Prinzip dieses seinen wahren Wert erhalten habe. Sein Satz lautet: „Jede Änderung, die ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie erfolgt, strebt zu der Bildung des Stoffes oder des Systems von Stoffen, welche die grösste Wärmemenge entwickeln. Dies Prinzip ist von dem Thomsens verschieden; zuerst, weil es die eigene Wirkung des Lösungsmittels und die dadurch hervorgebrachten Gleichgewichte aussondert, wie ich das ausführlich auseinandergesetzt habe; ferner weil es bestimmt, welcher von mehreren Vorgängen, die gleichzeitig möglich sind, vorwiegend stattfinden muss. Mein anderes Prinzip (S. 92) ist gleichfalls verschieden, weil es sich nicht nur darauf beschränkt, anzugeben, „dass die chemische Wirkung von Wärmeentwicklung begleitet sein muss“, ohne uns wissen zu lassen, ob sie thatsächlich stattfindet, während es gerade der Gegenstand meines zweiten Prinzips ist, die Fälle voraussehen zu lassen, in welchen der Vorgang notwendig erfolgt[1]). Diese beiden Prinzipien sind also mit dem von Thomsen nicht identisch, weder in ihrem Ausdruck, noch in ihren Folgerungen.“

Ein unbefangenes Urteil wird allerdings zuzugeben bereit sein, dass diese Prinzipien in ihrer Auffassung einige Verschiedenheiten gegen das von Thomsen aufweisen; aber der Unterschied ist nur einer der Entwickelung (die ohnedies nach einer falschen Richtung stattgefunden hat), nicht aber einer des Wesens, und alles, was Berthelot Thomsen gegenüber in Anspruch nehmen kann, ist, dass er für die Widersprüche, welche die Erfahrung gegen das Prinzip erkennen lässt, eine hypothe-

[1]) Dies ist nicht richtig, denn an der fraglichen Stelle werden nur gewisse Fälle aufgezählt, in welchen schnelle Reaktionen erfolgen; wodurch diese bedingt sind, wird nicht erörtert.

tische „Erklärung" aufgestellt hat, mit deren logischer Begründung es allerdings nicht zum besten steht.

Diese Erklärung, welche in früheren Veröffentlichungen nur angedeutet war, bildet 1875 den Gegenstand einer besonderen Abhandlung[1]), in welcher auch zum ersten male die Bezeichnung „drittes Prinzip der Thermochemie oder Prinzip der grössten Arbeit" auftritt. Hier lautet der Ausspruch desselben: „Jede chemische Änderung, die ohne Mitwirkung einer äusseren Energie verläuft, strebt zur Bildung des Körpers oder des Systems von Körpern, welche die meiste Wärme entwickeln." Und zur Begründung des Prinzips wird hinzugefügt: „Man kann die Notwendigkeit dieses Prinzips begreifen, wenn man bemerkt, dass das System, welches die grösstmögliche Wärmemenge entwickelt hat, in sich nicht mehr die erforderliche Energie besitzt, um eine neue Umwandlung zu bewerkstelligen. Jede neue Änderung erfordert eine Arbeit, welche nicht ohne die Mitwirkung einer äusseren Energie bewirkt werden kann."

Dass diese Begründung befriedigend ist, kann freilich nicht gesagt werden. Sie wäre es, wenn man behaupten dürfte, dass niemals ein Vorgang möglich ist, bei dem in einem Gebilde auf Kosten seiner Wärmeenergie irgend eine andere Energieform entsteht. Nun sind aber solche Vorgänge, wie z. B. die Verdampfung, durchaus möglich, und damit fällt die Grundlage des Prinzips. Eine „fremde Energie", etwa Wärme aus der Umgebung, ist hierfür keineswegs erforderlich, denn das System kühlt sich zunächst einfach ab; die Zufuhr der Wärme aus der Umgebung kann nicht früher stattfinden, als nachdem die Abkühlung eingetreten war, und dadurch die Wärmeleitung zu beginnen Anlass hat.

Um nun in den vielen Fällen, wo die Ergebnisse der unmittelbaren Beobachtung dem Prinzip entgegen sind, dessen Geltung aufrecht erhalten zu können, hebt Berthelot verschiedene Umstände hervor, welche es verdecken können. Es sei für viele Reaktionen eine „einleitende Arbeit" erforderlich, ohne die sie nicht stattfinden, wie z. B. der elektrische Funke im Knallgas; fehlt diese einleitende Arbeit, so kann ein Vorgang, der eigentlich nach dem Prinzip eintreten müsste, nicht stattfinden; welche Vorgänge einer solchen Einleitung bedürfen, und welche nicht, bleibt unerörtert. Diese einleitende Arbeit sei auch die Ursache, dass viele chemische Vorgänge mit einer begrenzten Geschwindigkeit verlaufen. Ferner könnte die Reaktion von nachfolgenden und vorausgehenden Wirkungen begleitet sein, welche Wärme verbrauchen. Solche

[1]) Ann. chim. phys. (5) 4, 52. 1875.

Wirkungen physikalischer Natur treten z. B. ein, wenn man ein Bicarbonat in konzentrierter Lösung durch Säure zersetzt; die gasförmig werdende Kohlensäure verbraucht hierzu so viel Wärme, dass die positive Wärmetönung der Hauptreaktion dadurch verdeckt und in eine negative verwandelt wird. Man müsse also alle Reaktionen auf gleiche Aggregatzustände beziehen.

Solche Nebenreaktionen könnten aber auch chemischer Natur sein, und hier weiss sich Berthelot nicht so leicht zu helfen. „Die Diskussion solcher Verwickelungen ist häufig schwierig und erfordert eine tiefere Kenntnis der chemischen Vorgänge, ohne die man die Regel nicht mit Sicherheit anwenden kann. Ich werde versuchen, ihren Sinn am Studium der wesentlichsten Fälle zu erläutern: diese beziehen sich auf die freiwillige Zersetzung der anfangs gebildeten Stoffe, und auf die chemischen Gleichgewichte."

Der erste Fall stellt sich folgendermassen dar. Es bildet sich zunächst gemäss dem Prinzip der Stoff, der die meiste Wärme entwickelt, dann aber zerfällt er unter Wärmeabsorption, und diese kann grösser sein, als der erste Wert, so dass insgesamt eine Abkühlung eintritt. Die logische Schwäche des dritten Prinzips tritt hier grell zu Tage, denn es wird zur Erklärung des Widerspruchs gegen das Prinzip ein Vorgang herangezogen, welcher nach dem Prinzip gar nicht stattfinden darf! Denn wenn der erstgebildete Stoff unter Wärmeabsorption zerfällt, so strebt er sicherlich nicht zur Bildung des Stoffes, welcher die meiste Wärme entwickelt, sondern im Gegenteil zu der Bildung von Stoffen geringerer Wärmeentwicklung.

Für den zweiten Fall haben wir einen ähnlichen Vorgang zu denken. Ein Stoff zerlegt einen anderen unter Wärmeabsorption, ohne dass eine nachträgliche Zersetzung des erstgebildeten Stoffes anzunehmen ist. Dann kann man den ersten Stoff in zwei andere gespalten annehmen, welche im Gleichgewicht stehen, und von denen der eine unter Entwicklung, der andere unter Verbrauch von Wärme reagiert. Dem Prinzip gemäss reagiert nur der erste Anteil, da nur er Wärme entwickeln kann. Dadurch aber ist das Gleichgewicht zwischen den beiden Anteilen gestört; es bildet sich eine neue Menge des ersten Anteils (und zwar den gemachten Voraussetzungen gemäss notwendig unter Wärmeverbrauch) und diese Menge kann wieder dem Prinzip gemäss reagieren, und so fort. Ist der Wärmeverbrauch für die Spaltung grösser, als die Wärmeentwicklung bei der Reaktion mit dem ersten Anteil, so findet insgesamt wieder ein Wärmeverbrauch statt, obwohl die Hauptreaktion dem Prinzip gemäss unter Wärmeentwicklung erfolgt ist.

Diese weniger übersichtliche Art des Schliessens ist es insbesondere, welche Berthelot in der Folge immer wieder anwendet, um Reaktionen mit Wärmeverbrauch zu „erklären". Der logische Fehler ist hier von ganz gleicher Beschaffenheit, wie im vorigen Falle; auch hier wird angenommen, dass eine Reaktion (die Spaltung) freiwillig eintritt, obwohl sie nicht zur Bildung des Körpers mit der grössten Wärmeentwicklung führt, also dem Prinzip entgegen ist, und damit wird „bewiesen", dass der Vorgang eigentlich dem Prinzip gemäss stattfindet. Es ist dies eine Operation von gleicher Ordnung, wie die berühmte Selbstbefreiung Münchhausens aus dem Sumpfe durch kräftiges Ziehen am eigenen Zopfe.

Es hat dem Gesagten gegenüber ein gewisses Interesse, das am Schlusse der Abhandlung gegebene Schema kennen zu lernen, wie das dritte Prinzip in einem gegeben Falle anzuwenden ist.

„Wir entwerfen zunächst die Liste aller zwischen den vorhandenen Elementen möglichen Reaktionen: d. h. solcher, die ohne vorgängige Arbeit möglich sind, unter den Bedingungen und bei der Temperatur des Versuches; wir schreiben zu jeder die entsprechende Wärmeentwicklung: das gegebene System der vorgelegten Verbindungen wird nur eine gewisse Zahl dieser Umwandlungen erfahren können, nämlich solche, welche Wärme entwickeln, und solche, welche durch eine fremde, im System anwesende Energie[1]) hervorgerufen werden kann.

„2. Da alle diese Vorgänge zu erfolgen bestrebt sein werden, jeder mit seiner eigenen Geschwindigkeit, so wird das Ergebnis nach einer bestimmten Zeit ein Gemenge verschiedener Verbindungen sein, deren Verhältnisse von diesen Geschwindigkeiten abhängen werden.

„Sind diese Verbindungen ausser stande auf einander zu reagieren, infolge von Nebenumständen, die sich auf die vorbereitende Arbeit beziehen, welche die chemische Reaction bestimmen, so bleiben sie gemischt; dies trifft sehr oft in der organischen Chemie zu.

„3. Sind aber die Nebenbedingungen, welche die chemischen Vorgänge ermöglichen, erfüllt, so werden die Verbindungen auf einander reagieren, um das beständigste System zu bilden.

„Dies bildet sich nach dem dritten Prinzip jedesmal, wenn keine fremde Energie, die zu einem vollständigen oder teilweisen Zerfall (d. h. einem Gleichgewicht) führt, gleichzeitig mit den chemischen Verwandtschaften sich bethätigt, die in dem ursprünglichen System wirken. Ist

---

[1]) „Fremde, im System anwesende Energie" ist kein Druckfehler, sondern wörtlich übersetzt.

ein Gleichgewicht vorhanden, so wirkt das Prinzip auch mit, aber gemäss den früheren Darlegungen.

„Sind daher die oben definierten Bedingungen erfüllt, so werden wir schliesslich die nachstehende Schlussfolgerung ziehen können, welche sehr allgemein und auf eine Menge von Erscheinungen anwendbar ist:

„Jeder chemische Vorgang, welcher ohne Mithülfe einer einleitenden Arbeit und ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie eintreten kann, erfolgt notwendig, wenn er Wärme entwickelt.

„Die Vorausbestimmung der chemischen Vorgänge ist hierdurch auf den rein physikalischen und mechanischen Begriff der grössten Arbeit zurückgeführt, welche durch die molekularen Wirkungen geleistet werden kann."

Wir brauchen bloss den Leser aufzufordern, nach diesem Rezept irgend eine chemische Reaktion, z. B. die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf zu untersuchen, und darnach die wirklich stattfindenden Vorgänge vorauszubestimmen, um sich die ganze Unsicherheit und Unbestimmtheit dieser Vorschrift zum Bewusstsein zu bringen.

In den zwanzig Jahren, die nach diesem Ausspruche des „dritten Prinzipes" vergangen sind, hat Berthelot eine ausserordentlich grosse Zahl der verschiedenartigsten Reaktionen von diesem Gesichtspunkte aus untersucht, und immer, wenn auch oft in der gezwungensten Weise, eine Übereinstimmung der Thatsachen damit herauszurechnen gewusst. Man muss die grosse Summe von Mühe und Scharfsinn bedauern, die bei dieser hoffnungslosen Arbeit verloren gegangen sind; noch bedenklicher hat die grosse Willkür gewirkt, die mit der Anwendung so unbestimmter Grundsätze notwendig verbunden war. Kamen auch ziemlich bald (s. w. u.) die Fachgenossen, welche etwas tiefer in die Frage einzudringen vermocht hatten, zu der Überzeugung von der Unrichtigkeit dieses Prinzips, so hat doch das wohlerworbene Ansehen seines Erfinders, das von den Landesgenossen mit allen Mitteln gesteigert wurde, den viel grösseren nicht-kritischen Teil des chemischen Publikums, darunter zahlreiche Lehrbuchsautoren, lange Zeit auf dem falschen Wege festgehalten. Dadurch ist es erklärlich, dass die unter dem Einflusse dieser Ansichten stehenden französischen Forscher an der neuesten Entwicklung der chemischen Affinitätslehre, welche in den letzten Jahren einen so bedeutenden und eindringenden Fortschritt erfahren hat, fast keinen Anteil genommen haben. Wegen der grossen Verbreitung des Irrtums gerade in den weiteren Kreisen der Chemiker ist es auch notwendig gewesen, auf die Geschichte und Kritik desselben so weit einzugehen, und sich nicht mit der Feststellung der Thatsache zu begnügen, dass hier ein Irrtum vorlag.

Was die Bekämpfung dieser Ansichten anlangt, so sind hier die Namen Rathke, Potylitzin u. a. zu nennen. Die erhobenen Einwendungen hatten zunächst, so richtig sie waren, kein praktisches Ergebnis, denn die oben gekennzeichneten Auswege waren immer gangbar, wenn einmal wieder die experimentellen Thatsachen gegen die Theorie sprachen. Thatsächlich beseitigt wurde wie immer die falsche Ansicht nicht durch den Nachweis ihrer Irrtümlichkeit, sondern durch die Ausbildung der richtigen. Diese geschah aber auf dem Wege der Thermodynamik, bez. der Energetik, und in der Geschichte dieser Entwicklung ist gleichzeitig die Geschichte der Überwindung des „dritten Prinzips" enthalten.

28. **Das bewegliche Gleichgewicht.** Die älteren Anschauungen über das Wesen der Verwandtschaft und den Vorgang der chemischen Verbindung fussen alle auf der Annahme, dass die fraglichen Kräfte sich in ein statisches Gleichgewicht setzen. Bergmann liess die Verwandtschaften wie zwei Kräfte nach entgegengesetzter Richtung an einem Punkt angreifen; die grössere bringt die Bewegung in ihrem Sinne zuwege und überwindet so die geringere vollständig. Berthollet bevorzugt das Bild mehrerer, in verschiedener Richtung wirkender Kräfte; zu den entstehenden Resultanten trägt jede von ihnen nach Massgabe ihrer Grösse und Richtung bei; keine wirkt ausschliesslich, und keine ist ganz unwirksam. Für die den Kräften zukommende Eigenschaft der Richtung ist allerdings in den chemischen Erscheinungen nichts analoges vorhanden.

Eine ganz abweichende Vorstellung findet sich zuerst in einer unvollendet gebliebenen Abhandlung von Gay-Lussac (II, 1, 781), und dann unabhängig hiervon in zwei Abhandlungen von A. Williamson[1]) über die Theorie der Ätherbildung auseinandergesetzt. Schon frühere Forscher hatten die Auffassung ausgesprochen, dass die Wirkung der Schwefelsäure bei der Bildung des Äthyläthers darin besteht, dass diese zuerst mit dem Alkohol sich zu Äthylschwefelsäure verbindet, und dass diese dann mit neuem Alkohol sich in Äther, Wasser und Schwefelsäure umsetzt, worauf dieselben Reaktionen von neuem beginnen. Williamson verallgemeinerte die Idee des wechselseitigen Umtausches. Geht ein solcher bei ungleichartigen Atomen oder Atomgruppen vor sich, so muss er um so leichter bei gleichartigen stattfinden. „Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, dass in einem Aggregat von Molekeln jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B. ein Gefäss mit Chlorwasser-

[1]) L. A. 77, 37. 1851.

stoff würde durch eine grosse Anzahl von Molekeln von der Zusammensetzung ClH ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, dass jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibt, mit dem es zuerst verbunden war, sondern dass ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet. Natürlich ist dieser Wechsel für uns direkt nicht wahrnehmbar, weil ein Atom Chlorwasserstoff wie das andere ist; aber angenommen, wir mischten Salzsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd (unter dessen Atomen ein ähnlicher Platzwechsel stattfindet), so werden die basischen Elemente, Wasserstoff und Kupfer, ihren Platzwechsel nicht auf denjenigen Kreis von Atomen beschränken, mit denen sie zuerst verbunden waren. Der Wasserstoff wird sich nicht bloss von einem Atom Chlor zum anderen bewegen, sondern auch abwechselnd ein Atom Kupfer vertreten, indem sich Schwefelsäure und Kupferchlorid bildet. Auf diese Weise sind zu jeder Zeit, wenn wir eine Mischung untersuchen, die Basen unter den verschiedenen Säuren geteilt, und in gewissen Fällen, wo die Verschiedenheit der Eigenschaften der entsprechenden Molekeln sehr gross ist, findet man, dass die stärkeren Säuren und stärkeren Basen fast gänzlich zusammen verbunden bleiben und die schwächeren Säuren sich mit den schwächeren Basen vereinigen. Dies ist wohlbekannt für eine Mischung von Schwefelsäure und saurem Boraxsalz, und bildet eine wichtige Bestätigung unserer Fundamentalannahme, dass, je grösser die Verschiedenheit in den Eigenschaften, um so schwieriger der abwechselnde Austausch der Molekeln sei.“ [1])

Williamson zeigt weiter, wie die Reaktionen beinahe oder ganz ausschliessliche werden, wenn eines der Produkte sich durch Ausscheidung in fester Form dem fortwährenden Austausch entzieht, wie z. B. bei der Einwirkung von Salzsäure auf Silbersulfat. Er betont die enge Beziehung seiner Ideen mit denen von Berthollet, und tritt für diesen seinen Zeitgenossen gegenüber ein. Die Abhandlung schliesst mit den Worten:

„Die Chemiker haben in den letzten Jahren mit der Anwendung der atomistischen Theorie eine unsichere und, wie ich glaube, unbegründete Hypothese verknüpft, nämlich die, dass die Atome im Zustand der Ruhe seien. Ich verwerfe diese Hypothese und gründe meine Ansichten auf die breitere Basis der Bewegung der Atome.“

Unabhängig von Williamson hat einige Jahre später R. Clausius [2]) ähnliche Vorstellungen entwickelt, um die Erscheinungen der Elektrolyse

[1]) L. A. 77, S. 46.
[2]) Pogg. 101, 338. 1857.

zu erklären. Er hatte auf Grundlage der schon früher ausgesprochenen Hypothese[1]) über den molekularen Zustand der Gase und Flüssigkeiten die Molekeln beider in lebhafter Bewegung befindlich angenommen (II, 1, 536) und fügte nun die weitere Annahme hinzu, dass bei diesen Bewegungen mehr oder weniger häufig Zustände eintreten, bei welchen die Molekeln teilweise getrennt werden und ihre Bestandteile austauschen können. Dieser Austausch braucht nicht, wie Williamson andeutet, beständig alle Molekeln zu treffen, sondern Clausius erörtert, wie die Annahme, dass nur dann und wann eine Molekel gespalten werde, während die anderen unverändert sich bewegen, ausreicht, um die fraglichen Erscheinungen zu erklären. Auch entspricht die neuere Annahme der Beobachtung, dass mit steigender Temperatur der Austausch lebhafter wird, indem die grössere lebendige Kraft der Molekularbewegung eine häufigere Spaltung der Molekeln ermöglicht. Durch die Abhandlung wurde ausser der Williamsonschen Idee des Austausches die neue Idee der Verschiedenheit der Zustände unter den Molekeln bei gleichbleibender Temperatur eingeführt.

29. **Pfaundlers Beiträge zur chemischen Statik.** Die von Clausius entwickelte Hypothese über die Aggregatzustände ist von ihrem Autor nur zur Erklärung der Elektrolyse benutzt worden. Dass eine ganze Reihe chemischer Erscheinungen sich aus denselben Gesichtspunkten anschaulich darstellen lassen, hat L. Pfaundler gezeigt[2]).

Zunächst zeigt er, dass die Annahme, die zusammengesetzten Molekeln zerfallen bei irgend einer Temperatur vermöge ihrer immer stärkeren Bewegungen in ihre Bestandteile, zur Erklärung der Dissociationserscheinungen nicht ausreicht. Dann müsste nämlich der Zerfall an eine bestimmte Temperatur gebunden sein; unterhalb dieser wären alle Molekeln unzersetzt, oberhalb alle zersetzt. Dagegen verläuft die Dissociation meist so, dass die Zersetzung bei niederen Temperaturen unmerklich ist, mit steigender Temperatur allmählich zunimmt, um schliesslich nach Durchlaufung eines grösseren oder geringeren Temperaturintervalls ihr Maximum, dem vollständigen Zerfall entsprechend, zu erreichen. Dagegen gewährt die Annahme, dass nicht alle Molekeln in gleichen Zuständen sich befinden (I, 209), sondern einzeln mehr oder weniger vom Mittelzustande abweichen, die Möglichkeit einer Erklärung. Die Dissociation trifft bei den niederen Temperaturen, wo sie eben beginnt, nur einige wenige Molekeln, welche sich am lebhaftesten bewegen. Steigt die Temperatur, so geraten mehr und mehr Molekeln in einen Bewegungszustand,

[1]) Pogg. **100**, 353. 1857.
[2]) Pogg. **131**, 55. 1867 und Jubelband 182. 1874.

in welchem sie zerfallen können, und so vollendet sich schliesslich bei fortlaufendem Erhitzen die Dissociation. Bleibt dagegen die Temperatur in irgend einer Höhe konstant, so stellt sich bald ein Gleichgewicht her, indem zwar fortwährend Molekeln zerfallen, gleichzeitig aber aus den Bruchstücken derselben wieder die ursprünglichen Molekeln sich neu bilden können; bei einem bestimmten Verhältnis unveränderter und zerfallener Molekeln werden in derselben Zeit eben so viele zersetzt, wie neugebildet, und der Zustand ist stationär.

Diese Betrachtung ist ebenso auf die Dissociation gasförmiger, wie auf die fester Stoffe anwendbar. Zerfällt z. B. kohlensaurer Kalk in der Hitze in einem geschlossenen Raume, so wird solange Kohlendioxyd sich entwickeln, bis die Menge der in der Zeiteinheit frei werdenden Molekeln CO^2 gleich der geworden ist, welche in derselben Zeit beim Auftreffen auf den entstandenen Kalk gebunden werden. Dieser Zustand hängt nicht von der absoluten Menge der entbundenen Kohlensäure, sondern von der Häufigkeit des Auftreffens ihrer Molekeln auf den Kalk ab; er wird daher durch die in der Raumeinheit vorhandene Kohlensäuremenge, d. h. durch die Dichte und daher auch durch den Druck bestimmt.

Ganz ähnlich fallen die Erklärungen für die Zustände des chemischen Gleichgewichts und die Massenwirkungen aus. Auch sie gründen sich auf die Annahme, dass die Molekeln eines gleichtemperierten Stoffes sich nicht alle in gleichem Zustande befinden, und gestatten daher einzusehen, wie bei gleicher Temperatur entgegengesetzte Reaktionen, wie die Zerlegung des Wasserdampfes durch Eisen und die Reduktion der Eisenoxyde durch Wasserstoff stattfinden können. Auch hier tritt ein stationärer Zustand ein, der aber kein statisches, sondern ein dynamisches Gleichgewicht ist, kein Gleichgewicht der Kräfte, sondern eines der entgegengesetzten Vorgänge.

Da dies Gleichgewicht abhängig ist von der Anzahl der Molekeln, welche die direkte und welche die entgegengesetzte Reaktion hervorrufen, so leuchtet ohne weiteres ein, dass es von der relativen Menge der verschiedenen Stoffe abhängen muss, da eine Verbindung um so leichter und massenhafter entsteht, je reichlicher das Material zu ihrer Bildung vorhanden ist. Das ist die anschauliche Erklärung der chemischen Massenwirkung.

Im allgemeinen kann man alle Reaktionen als reciprok ansehen. Nur wenn auf irgend eine Weise einer oder der andere der gebildeten Stoffe sich aus der Wirkungssphäre der anderen entfernt, so kann die entgegengesetzte Reaktion nicht stattfinden, und der Vorgang verläuft

ausschliesslich in einem Sinne. Dies tritt ein, wenn einer der Stoffe sich z. B. aus einer Lösung als fester Körper niederschlägt, oder wenn er als Gas entweicht. Das ist die Erklärung des von Berthollet formulierten Einflusses von Kohäsion und Spannung.

Die schon oft hervorgehobene Anschaulichkeit der molekularen Betrachtungsweise bewährt sich auch hier, indem sie die von Berthollet in ziemlich abstrakter Weise deduzierten Wirkungsformen der chemischen Affinität in unmittelbarster Weise abzuleiten und ihre Wahrscheinlichkeit oder Notwendigkeit darzulegen gestattet.

In der zweiten der oben zitierten Abhandlungen hat Pfaundler diese Betrachtungen dahin erweitert, dass er allgemein, wie schon von Horstmann geschehen war, den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als bestimmend für die möglichen und wirklichen Zustände aufstellt. Anwendungen hat er indessen davon nicht gemacht. Auf den dort durchgeführten geistreichen Vergleich mit dem „Kampf ums Dasein“ unter den Molekeln sei hier verwiesen.

Allerdings sind von Pfaundler nur die günstigen Seiten der kinetischen Hypothese entwickelt worden. Dass sie auch auch ungünstige hat, trat später in dem Punkte hervor, dass die Erklärung der Unabhängigkeit der Dissociationsdruckes von der Menge des zersetzten Stoffes (S. 82) bei mehreren festen und einem gasförmigen Anteile auf allerlei Schwierigkeiten stiess. Noch bedenklicher ist der Umstand, dass nach der kinetischen Hypothese alle Verbindungen bei steigender Temperatur mehr und mehr zerfallen müssten, da die Bewegungen innerhalb der Molekeln heftiger werden. Dem gegenüber kennen wir im Cyan, Acetylen und anderen Stoffen Verbindungen, deren Beständigkeit mit steigender Temperatur grösser und nicht geringer wird.

Bisher hat man bei dem grossen und fast abergläubischen Ansehen, das die kinetische Hypothese geniesst, derartige Widersprüche mit Stillschweigen übergangen.

Indessen mehren sich in letzter Zeit die Stimmen, welche auf die Unfruchtbarkeit hinweisen, die diese mit soviel Hingabe gepflegte Hypothese nach Erringung ihrer ersten Erfolge gezeigt hat, und von der ihre Behandlung durch die hervorragendsten Vertreter der mathematischen Physik sie nicht hat heilen können. Einer künftigen Zeit werden viele auf Grund dieser Hypothese entwickelte Ansichten von ähnlicher Beschaffenheit erscheinen, wie uns gegenwärtig die mechanistischen Veranschaulichungen chemischer Vorgänge in Lemerys (S. 4) vielfach aufgelegtem und seinerzeit überaus hochgeschätztem Lehrbuche.

Drittes Kapitel.

Neuere Geschichte der Affinitätslehre bis 1886.

1. **Guldberg und Waage.** Aus der Darstellung des Entwicklungsganges, welchen die Verwandtschaftslehre bis 1867 genommen hat, geht hervor, wie zunächst das Interesse an dem thatsächlichen Nachweis der Massenwirkung in einzelnen Fällen haftet. Mit der eingehenderen Kenntnis chemischer Vorgänge macht sich die Überzeugung geltend, dass die von der Menge abhängigen teilweisen und reciproken Reaktionen viel häufiger sind, als angenommen wurde, und schliesslich entwickeln sich theoretische Vorstellungen, welche dies Verhalten als allgemein voraussehen lassen, und die von Bergmann als Normalfall angesehene ausschliessliche Reaktion als einen jedesmal durch bestimmte Umstände hervorgerufenen Spezialfall des allgemeinen Reaktionsverlaufes ansehen lehren. Gleichzeitig treten Bemühungen auf, die Beziehung zwischen der Menge und der entsprechenden chemischen Wirkung mathematisch zu formulieren.

Den Abschluss dieser Bestrebungen und den Beginn einer neuen quantitativen Periode der Affinitätslehre bilden die 1865 als Universitätsprogramm veröffentlichten Études sur les affinités chimiques[1]) von C. M. Guldberg und P. Waage. Von denselben Autoren war schon früher[2]) in norwegischer Sprache eine auf denselben Gegenstand gerichtete Arbeit erschienen, in welcher sie indessen sich noch nicht zu der Klarheit durchgearbeitet haben, welche die Studie von 1867 auszeichnet. Zwölf Jahre später[3]) fassten sie wiederum ihre Theorie und die inzwischen mitgeteilten, auf die Verwandtschaftslehre bezüglichen Arbeiten in eine Abhandlung zusammen, in welcher die Gesichtspunkte von 1867 wesentlich unverändert beibehalten sind, und deren Anwendbarkeit auf zahlreiche Fälle bewiesen wird.

Die Grundlage der Theorie der Massenwirkung von Guldberg und Waage ist der Satz, dass die chemische Wirkung der wirksamen Menge proportional sei; letztere ist durch die in der Raumeinheit enthaltene Menge gegeben. Es ist dies der Satz von Wenzel (S. 39) und es sind im übrigen Berthollets Anschauungen, die hier ihre Formulierung erhalten.

---

[1]) Christiania bei Brøgger u. Christie. 1867.
[2]) Vid.-Selsk. Forh. 1864.
[3]) J. pr. Ch. (2) **19**, 69. 1879.

Wirken zwei Stoffe auf einander, so ist die Wirkung der Menge jedes derselben proportional und wird Null, wenn eine der Mengen Null wird. Somit muss die Intensität der Wechselwirkung zweier Stoffe durch das **Produkt** beider wirksamen Mengen gemessen werden. Ferner ist die Wirkung von der Natur der Stoffe, der Temperatur, und anderen Umständen abhängig; diese Einflüsse können durch einen Koeffizienten, der dem Produkt der wirksamen Mengen hinzugefügt wird, dargestellt werden. Sind p und q die wirksamen Mengen, und k der erwähnte Koeffizient, so wird die „Kraft" des chemischen Vorganges gemessen durch das Produkt kpq.

Wenn der chemische Vorgang von der Beschaffenheit ist, dass aus den entstandenen Produkten wiederum die ursprünglichen Stoffe zu entstehen vermögen, wie z. B. Natriumsulfat und Salpetersäure Natriumnitrat und Schwefelsäure geben, und umgekehrt aus den letztgenannten Stoffen wiederum die ersten sich bilden können, so macht sich bei der Reaktion eine entgegengesetzt gerichtete Kraft geltend, welche durch eine ähnliche Formel $k'p'q'$ ausgedrückt wird, in der p' und q' die aktiven Mengen der neuentstandenen Stoffe, und k' ihr Wirkungskoeffizient ist. Wenn die beiden Kräfte im Gleichgewicht sind, so ändern sich die wirksamen Mengen nicht mehr und es ist

$$kpq = k'p'q'.$$

Sind nun die ursprünglich vorhandenen Mengen der vier Stoffe, in Äquivalenten gemessen (also die Gewichtsmengen dividiert durch die Äquivalentgewichte), P, Q, P' und Q', so werden sie im allgemeinen nicht im chemischen Gleichgewicht stehen, sondern es wird von P und Q die Menge x in P' und Q' übergehen, damit das Gleichgewicht besteht. Dadurch geht P in $P - x$ und Q in $Q - x$ über, während P' auf $P' + x$ und Q' auf $Q' + x$ steigt; für alle Werte gilt dabei dasselbe x, da dieselben, wie erwähnt, auf äquivalente Einheiten bezogen sind. Für die wirksamen Massen haben wir im Zustande des Gleichgewichts

$$p = \frac{P - x}{v},\ q = \frac{Q - x}{v},\ p' = \frac{P' + x}{v},\ q' = \frac{Q' + x}{v},$$

wo v das Gesamtvolum ist. Setzen wir diese Werte in die erste Gleichung, so folgt

$$(P - x)(Q - x) = \frac{k'}{k}(P' + x)(Q' + x).$$

jeden Wert von P, Q, P' und Q'. Hat man x

ell bestimmt, so kann man $\frac{k'}{k}$ berechnen

und ist dann im Stande, für jeden beliebigen Anfangswert der vorhandenen Stoffmengen die Grösse x und damit die Verteilung der Stoffe nach Eintritt des Gleichgewichts voraus zu bestimmen.

Der prinzipielle Fortschritt dieser Überlegungen gegen die früheren Versuche, die Ideen Berthollets exakt zu formulieren, liegt in der einfachen Einsicht, dass der Zustand des Gleichgewichts durch die nach Eintritt desselben vorhandenen Mengen der verschiedenen Stoffe bestimmt ist, und nicht, wie bis dahin (und auch gelegentlich noch viel später) stillschweigend angenommen wurde, durch die ursprünglich vorhandenen Stoffmengen.

Die Versuche, welche Guldberg und Waage zur Bestätigung ihrer Formel anführen, werden später eingehend besprochen werden, weshalb hier von ihrer Diskussion abgesehen wird.

2. **Nebenreaktionen und Störungen.** Durch ein zu grosses Vertrauen in die völlige Genauigkeit der Messungen von Berthelot und Péan de St. Gilles veranlasst, welche durch die eben mitgeteilte einfache Formel nicht vollständig dargestellt werden, haben Guldberg und Waage in der oben erwähnten ersten Abhandlung statt des Ausdruckes kpq für die Kraft der Affinität einen anderen, kp^mq^n, benutzt, welcher wie der einfachere die Eigenschaft besitzt, für $p=0$ oder $q=0$ zu verschwinden. In der Abhandlung von 1867 tragen sie den Abweichungen dadurch Rechnung, dass sie zwischen den ursprünglichen und den entstandenen Stoffen sekundäre Kräfte annehmen, welche sich in positivem oder negativem Sinne an dem Gleichgewicht bethätigen. Sie nennen diese Kräfte Wirkungskoeffizienten und nehmen (wohl ohne genügende Begründung) an, dass sie nur während der Reaktion thätig sind. Nennt man die zwischen den Stoffen p und p', p und q', q und p', q und q' giltigen Koeffizienten a, b, c, d und die für die inversen Wirkungen giltigen a', b', c', d', und setzt $a'-a=\alpha$, $b'-b=\beta$, $c'-c=\gamma$ und $d'-d=\delta$, so erhalten sie statt der obigen einfachen Gleichgewichtsgleichung die verwickeltere

$$kpq = k'p'q' + \alpha pp' + \beta pq' + \gamma p'q + \delta qq'.$$

Durch die grosse Zahl von Koeffizienten lässt sich diese Gleichung viel besser den Beobachtungen anpassen; ein Beweis für die Zulässigkeit der Einführung dieser Wirkungkoeffizienten lässt sich aber daraus nicht entnehmen, da es kein Mittel giebt, diese für sich zu bestimmen.

In der Abhandlung von 1879 werden endlich diese sekundären Kräfte ganz ausser Betracht gelassen. Dies Verfahren ist um so mehr berechtigt, als die inzwischen bewirkte klarere Grundlegung des Massen-

wirkungsgesetzes durch die Beziehung des Gleichgewichts auf die Gleichheit der entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten statt auf die einer scharfen Definition entbehrenden chemischen Kräfte auch für die Berücksichtigung der sekundären Wirkungen andere Ansätze erforderlich macht, als von Guldberg und Waage benutzt wurden.

3. **Die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge.** Neben der Kenntnis der Bedingungen des chemischen Gleichgewichts ist für die chemische Mechanik die der Reaktionsgeschwindigkeiten von grösster Wichtigkeit. Nach dem versuchsweisen Ansatze Wenzels (S. 39) war für eine bestimmte Klasse chemischer Vorgänge dies Problem schon 1850 durch Wilhelmy[1]) gelöst worden (S. 67), und 1862 hat Berthelot seine Messungen über Esterbildung (S. 76) durch eine Formel darzustellen gesucht, die, obwohl auf richtige Prinzipien gegründet, doch in der speziellen Form fehlerhaft geraten war. Harcourt und Esson hatten dann[2]) das Problem der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit (des Verhältnisses zwischen der umgewandelten Stoffmenge und der dazu erforderlichen Zeit) in allgemeiner Weise behandelt. Wenn auch die experimentelle Realisierung einfacher Fälle des Reaktionsverlaufes nur in ziemlich beschränkter Weise gelang, so ist die von Esson ausgeführte theoretische Grundlegung dieser Lehre sehr genügend.

Guldberg und Waage haben ihrerseits in der Abhandlung von 1867 die allgemeine Gleichung für die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges gegeben und sie auf einzelne Fälle angewendet. Wichtiger aber ist, dass sie zum ersten male die Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht in Formeln fassen. Im vorigen Kapitel ist gezeigt worden, wie Malaguti u. a. bereits das chemische Gleichgewicht nicht statisch, sondern als Ergebnis gleicher und entgegengesetzter Reaktionsgeschwindigkeiten aufgefasst hatten, und wie Pfaundler durch Anwendung der Clausiusschen Theorie der Aggregatzustände auf chemische Vorgänge zu der gleichen Vorstellung gelangt ist. Guldberg und Waage setzten ihrerseits die Reaktiongeschwindigkeit proportional der wirkenden Kraft, $v = \varphi T$, wo $v = \frac{dx}{d\vartheta}$, das Verhältnis der umgewandelten Menge dx zu der dabei verflossenen Zeit $d\vartheta$ ist, während T die „Kraft", $T = kpq$ in dem bestimmten, oben erwähnten Falle, und φ einen Faktor bedeutet. Die Gleichung gilt für ...itig verlaufende Reaktionen; findet aber gleichzeitig aus den Pro-

[1]) ...13. 1850. — Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 29.
[2]) ... und 1867, 117.

dukten eine Rückbildung der ursprünglichen Stoffe statt, so muss $v = \varphi(T - T')$ gesetzt werden, wo T' die „Kraft" der entgegengesetzten Reaktion $T' = k' p' q'$ darstellt. Es ist daher

$$v = \varphi(k p q - k' p' q');$$

tritt Gleichgewicht ein, so wird $v = 0$ und es entsteht die früher (S. 105) gegebene Gleichung.

Dieser Entwicklung haftet indessen der unklare Begriff der chemischen „Kraft" an, wenn deren Zeichen auch aus der schliesslichen Formel verschwindet. Es ist daher zweckmässiger, wie zuerst von van't Hoff [1]) geschah, diesen ganz fallen zu lassen, und die klar definierbare Reaktionsgeschwindigkeit als Ausgangspunkt zu benutzen. Wird, wie dies übereinstimmend von Wenzel, Wilhelmy, Berthelot, Esson und Guldberg angenommen wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der wirksamen Menge der sich umwandelnden Stoffe gesetzt, so gelangt man unmittelbar zu denselben Gleichungen, welche Guldberg und Waage benutzt haben, und erhält denselben Ausdruck für das chemische Gleichgewicht, ohne durch Anwendung der chemischen „Kraft" einen ungenügend definierten Begriff in die Entwicklung eingeführt zu haben. Van't Hoff zeigt an den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles, wie die sämtlichen Gleichgewichtszustände zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser sich durch eine Oberfläche zweiten Grades darstellen lassen — er nennt sie die „Grenzebene" (besser Grenzfläche) — indem man die Menge eines der vier Stoffe gleich Eins setzt, während die drei übrigen durch die wiederholt angegebene Gleichung $k p q = k' p' q'$ in Beziehung gesetzt werden. Setzt man $p = 1$ und betrachtet q, p' und q' als Veränderliche, so stellt die Gleichung die fragliche Fläche dar. Für jeden Wert einer Veränderlichen giebt es eine unbegrenzte Anzahl von Wertpaaren der beiden anderen Veränderlichen, die sich als Durchschnitt einer Ebene, die der entsprechenden Coordinatenebene parallel ist, durch die Grenzfläche auffassen lassen. Durch den Vergleich mit den Messungen Berthelots ergiebt sich eine genügende Übereinstimmung.

In ihrer letzten Abhandlung haben Guldberg und Waage die erwähnte Betrachtungsweise des chemischen Gleichgewichts aufgenommen [2]) und auf chemische Vorgänge aller Art erweitert.

4. **Unlösliche Stoffe.** Die vorstehenden Entwicklungen gelten für den Fall, dass alle Stoffe ein homogenes Gemenge bilden. Scheidet sic

[1]) Ber. 10, 669. 1877.
[2]) J. pr. Ch. (2) 19, 75. 18

der eine oder andere Stoff in festem Zustande aus, so wird seine wirksame Masse kleiner.

Guldberg und Waage haben für die Behandlung dieses Falles gleichfalls das richtige Gesetz gegeben, indem sie die wirksame Masse eines festen Körpers in einer gegebenen Flüssigkeit bei gegebener Temperatur konstant annehmen. Der Satz findet sich schon 1867 angedeutet und 1879 strict ausgesprochen; er steht mit allen Erfahrungen in Übereinstimmung[1]).

Daher nimmt die Gleichgewichtsgleichung (S. 105) viel einfachere Formen an, wenn feste Stoffe sich an der Reaktion beteiligen. Für die Einwirkung des Kaliumcarbonats auf Baryumsulfat z. B. wird in der Gleichung $k p q = k' p' q'$, wenn p Kaliumcarbonat, q Baryumsulfat, p' Kaliumsulfat und q' Baryumcarbonat bedeutet, q und q' konstant und die Gleichung geht über in

$$\frac{p}{p'} = \text{const.}$$

d. h. unabhängig von der Menge der vorhandenen unlöslichen Salze findet chemisches Gleichgewicht statt, wenn zwischen der Menge des Kaliumcarbonats und des Kaliumsulfats ein konstantes Verhältnis besteht. Guldberg und Waage haben dieses Ergebnis experimentell bestätigt.

Der Wert der Konstanten, welche die wirksame Menge fester Stoffe darstellt, ist wesentlich von ihrer Löslichkeit abhängig. Man nennt die hier in Betracht kommenden Stoffe allerdings gewöhnlich unlöslich, doch ist dieser Begriff nur relativ, und es giebt keinen Stoff, dem man eine völlige Unlöslichkeit zuschreiben dürfte. Da wieder die Löslichkeit durch die Natur des festen Stoffes bestimmt ist, und z. B. für Salze von verschiedenem Krystallwassergehalt und verschiedener Form verschieden ausfällt (I, 1038 und 1060), so haben dieselben Umstände Einfluss auf die wirksame Menge der sogenannten unlöslichen Stoffe, wie ich[2]) das in einem speziellen Falle ausführlich gezeigt habe.

5. **Bestätigungen der Guldberg-Waageschen Theorie.** Die Prüfung der Guldberg-Waageschen Theorie in weiterem Umfange war zu der Zeit, da sie aufgestellt wurde, eine schwierige Aufgabe. Sie selbst hatten nur einen besonders einfachen Spezialfall mit zwei unlöslichen Stoffen experimentell zu behandeln gewusst, in Bezug auf den Hauptfall eines homogenen Gemisches sämtlicher reagierenden Stoffe waren sie auf die Esterbildungsversuche von Berthelot und Péan de St. Gilles

[1]) Vgl. z. B. J. pr. Ch. (2) **19**, 469. 1879.
[2]) J. pr. Ch. (2) **22**, 256. 1880.

angewiesen geblieben; die wichtigen Reaktionen zwischen Säuren, Basen und Salzen in wässerigen Lösungen waren unzugänglich, weil es an Mitteln fehlte, ihre Anordnung in der Lösung zu erforschen. Zwar hatte schon 1843 Steinheil[1]) eine allgemeine Lösung des Problems gegeben, durch Messung irgend welcher physikalischer Eigenschaften der Lösungen zu einer Kenntnis der Anordnung ihrer Bestandteile zu gelangen, und K. Hofmann[2]) hatte versucht, auf diesem Wege einen Einblick in den Zustand gemengter Salzlösungen zu gewinnen, doch versagt gerade in diesem besonderen Falle infolge einer bestimmten Beziehung zwischen den Konstanten die Methode, und Hofmann gelangte nicht zum Ziele. Die Ausbildung der von Gladstone (S. 73) angegebenen Verfahren hätte gleichfalls die gesuchten Auskünfte geben können, doch waren sie in der Hand ihres Erfinders nicht über die Anfänge hinausgelangt und wurden inzwischen von anderer Seite nicht aufgenommen.

Im Jahre 1869 zeigte J. Thomsen[3]), dass das Problem auf thermochemischem Wege lösbar ist. Da die Neutralisationswärme verschiedener Säuren mit derselben Basis häufig verschieden ist, so kann man, wenn man zwei Säuren gleichzeitig in äquivalenter Menge auf ein Äquivalent der Basis einwirken lässt, aus der hierbei stattfindenden Wärmetönung ersehen, welche von den Säuren sich mit der Basis verbunden hat, oder ob eine Teilung eingetreten ist. Denn hat die erste Säure die Basis ganz an sich genommen, so muss ihre Neutralisationswärme entwickelt werden, und ebenso die Neutralisationswärme der zweiten Säure, wenn diese die Basis erhalten hat. Ist aber eine Teilung der Basis zwischen beiden Säuren eingetreten, so wird die Wärmeentwicklung zwischen jenen Werten liegen, und sich mehr demjenigen nähern, welcher der stärkeren Säure angehört.

Bei der wirklichen Ausführung der Versuche verfuhr Thomsen freilich nicht in der angegebenen Weise, die ich des bequemeren Verständnisses wegen dargestelllt habe, sondern er liess auf das Neutralsalz der einen Säure die andere Säure einwirken. Findet in diesem Falle keine Verdrängung statt, so wird die Wärmetönung Null sein; ist die Verdrängung vollständig, so wird die Wärmetönung gleich dem Unterschiede beider Neutralisationswärmen sein, und tritt eine Teilung ein, so entsteht ein zwischenliegender Wärmeeffekt, aus dessen Grösse man das Verhältnis, nach welchem die Teilung eingetreten ist, berechnen kann.

[1]) L. A. **48**, 153. 1843.

[2]) Pogg. **133**, 575. 1868.

[3]) Pogg. **138**, 65. 1869. Einzelne Versuche nach gleichem Prinzip hatte Thomsen bereits 1854 (Pogg. **91**, 95) ausgeführt.

Thomsen stellte nun derartige Versuche in grosser Zahl mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und ihren Natronsalzen an, indem er die relativen Mengen mannigfaltig abänderte. Die in jedem Falle aus der Wärmetönung berechnete Verteilung der Base zwischen den Säuren stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit der Guldberg-Waageschen Theorie überein.

Dieser ersten Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes folgte sehr lange keine zweite. Erst im Jahre 1876 erhielt Ostwald, als er unter Anwendung der spezifischen Gewichte statt der Wärmetönungen die Versuche von Thomsen wiederholte [1]), ganz übereinstimmende Resultate, und konnte so auch seinerseits innerhalb derselben Grenzen das fragliche Gesetz bestätigen. In der Folge ist es vielfach auf andere Versuche angewendet worden, und es wurde fast immer mit denselben in Übereinstimmung gefunden. Die spätere Entwicklung der Frage hat indessen gezeigt, dass gerade im Falle der Wechselwirkung zwischen Salzen und freien Säuren die von Guldberg und Waage angenommene Unveränderlichkeit der Koeffizienten k und k' nicht stattfindet, dass vielmehr diese Koeffizienten sich je nach den Umständen mehr oder weniger mit den aktiven Mengen der beteiligten Stoffe ändern.

6. **Anwendung der Thermodynamik auf die Verwandtschaftserscheinungen.** Während der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen der Energie darstellt, und demgemäss in seiner Anwendung auf chemische Erscheinungen die Thermochemie beherrscht, drückt der zweite Hauptsatz eine die Zustandsänderungen betreffende Notwendigkeit aus, und hat daher sein chemisches Gebiet in der Verwandtschaftslehre. Schon Clausius hat auf diese Verwertung des zweiten Hauptsatzes hingedeutet [2]), ohne indessen irgend welche Anwendungen zu machen. Ein Versuch hierzu liegt von Schröder van der Kolk [3]) (S. 89) vor. Diesem aber scheint das volle Verständnis des Satzes gefehlt zu haben, so dass das Ergebnis seiner ausgedehnten Abhandlung ungenügend ist.

Mit Erfolg hat zuerst A. Horstmann die Thermodynamik auf chemische Vorgänge, und zwar zunächst speziell auf Dissociationserscheinungen in Anwendung gebracht. Diese nämlich sind umkehrbare Vorgänge, die, wenn sie zwischen festen und gasförmigen Stoffen erfolgen, nach denselben Gesetzen stattfinden, wie die Erscheinungen der Ver-

[1]) Pogg. Erg. 8, 154. 1876.
[2]) Pogg. 116, 100. 1862.
[3]) Pogg. 122, 439. 1864 und 131, 277. 1867.

dampfung flüchtiger Körper. Für die letztere aber giebt der zweite Hauptsatz die bekannte Beziehung (II, 1, 499)

$$\varrho = T u \frac{dp}{dT},$$

wo ϱ die Verdampfungswärme, u das Dampfvolum[1]), p der Dampfdruck und T die absolute Temperatur ist. Bei der Anwendung auf Dissociationserscheinungen ist ϱ die Verbindungswärme und p der Dissociationsdruck. Die Gleichung gewährt eine Beziehung zwischen diesen beiden Grössen und lässt die eine berechnen, wenn die andere bekannt ist.

Horstmann hat in seinen ersten Abhandlungen[2]) den zweiten Hauptsatz nur auf die Dissociationserscheinungen angewendet. In einer späteren Arbeit[3]), die den zu engen Titel: Theorie der Dissociation führt, zeigt er, wie das Entropieprinzip auf alle Zustände des chemischen Gleichgewichts Anwendung finden kann, indem jedesmal das System von allen möglichen Anordnungen eine solche annimmt, bei welcher die Entropie ein Maximum ist[4]). Da die analytische Bedingung für den Eintritt eines Maximums dadurch gegeben ist, dass die Änderung der fraglichen Funktion gleich Null wird, so formuliert sich die Bedingung für den Eintritt eines chemischen Gleichgewichts, wenn S die Entropie und x den Bruchteil umgewandelter Stoffe bezeichnet,

$$\frac{dS}{dx} = 0.$$

In jedem einzelnen Falle muss S als Funktion von x dargestellt werden. Horstmann führt aus, wie dies für Gase, flüssige und feste Stoffe geschieht, indem er sich dabei des von Clausius aufgestellten Begriffes der Disgregation[5]) bedient. Seine allgemeinen Ergebnisse sind folgende.

Findet ein chemisches Gleichgewicht zwischen einem oder mehreren festen und einem gasförmigen Stoffe statt, so hängt dies nicht von den relativen Mengen der beiden, sondern allein vom Drucke des Gases und von der Temperatur ab, indem die Gleichung gilt

---

[1]) Genauer der Unterschied zwischen dem Volum des Dampfes und dem der Flüssigkeit; doch beträgt letzteres meist weniger als 0·001 des ersteren, so dass es ohne Fehler vernachlässigt werden kann.

[2]) Ber. **2**, 137. 1869; ebenda **4**, 635. 1871 und L. A. Suppl. **8**, 112. 1870.

[3]) L. A. **170**, 192. 1873.

[4]) Somit hat nicht, wie Helmholtz angiebt (Berl. Mitt. 1883, 373), Lord Rayleigh zuerst das Entropieprinzip auf chemische Vorgänge angewendet.

[5]) Pogg. **116**, 79. 1862.

$$\frac{Q}{T} - R \ln v + C = 0,$$

wo Q die Wärmetönung bei der vollständigen Verbindung, v das Volum des Gases bei vollständiger Zersetzung darstellt; R ist die Gaskonstante und C eine andere Konstante. In der Formel sind nur T und v veränderlich, d. h. jeder Temperatur entspricht ein bestimmtes Volum, oder, da Druck und Volum umgekehrt proportional sind, auch ein bestimmter Druck. Dies ist das Gesetz von Debray.

Findet die Wirkung zwischen festen Stoffen und zwei Gasen statt, wie z. B. die von Deville untersuchte Reaktion zwischen Eisen, Eisenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf, so gilt

$$\frac{Q}{T} - R \ln \frac{p_1}{p_2} + C = 0,$$

wo wieder Q die bei der Reaktion freiwerdende Wärme, p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Gase bedeuten. Auch hier sind diese Grössen unabhängig von der Menge x des zersetzten Stoffes und nur eine Funktion der Temperatur.

Für den Fall endlich, dass lauter Gase auf einander wirken, indem z. B. eine Molekel eines Gases sich in v und s Molekeln zweier anderen Gase dissociiert, während m Molekeln eines Zersetzungsprodukts überschüssig sind, hat Horstmann die Formel

$$\frac{Q}{T} + R\left(1 + \frac{2x}{2 - x + m} - \ln \frac{x}{(1 - x + m)(1 - x)}\right) + C = 0$$

gegeben. Sie ist durch einen Rechenfehler entstellt und muss analog den früheren Gleichungen lauten

$$\frac{Q}{T} - R \ln \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \ldots}{p_3^{n_3} p_4^{n_4} \ldots} + C = 0,$$

wo $p_1, p_2, \ldots$ die Drucke der bei der Reaktion entstehenden, $p_3, p_4 \ldots$ die der verschwindenden Gase sind, und $n_1, n_2 \ldots n_3, n_4$ die Molekularkoeffizienten dieser einzelnen Stoffe sind.

Ganz ähnliche Gleichungen gelten für die Beziehung zwischen Flüssigkeiten, insbesondere Lösungen und festen Stoffen. Zwar war für diese eine hypothesenfreie Bestimmung der Entropie damals noch nicht ausführbar; nimmt man mit Horstmann aber an, dass die Entropie von der gegenseitigen Entfernung der Molekeln in derselben Weise, wie bei Gasen abhängt, so gelangt man zu Ergebnissen, welche mit der Erfahrung stimmen [1]). Für lauter gelöste Stoffe ergiebt sich das Guldberg-Waagesche

[1]) Wie sich später durch die Forschungen van't Hoffs gezeigt hat, ist diese Annahme Horstmanns vollkommen richtig, und bei weiterer Verfolgung dieses Ge-

Gleichgewichtsgesetz[1]); für feste Stoffe gelangt man wiederum zu dem Satze, dass ihre Menge den Endzustand nicht beeinflusst.

In allen Fällen wird der Zustand wesentlich von Q, der Reaktionswärme, bestimmt. Ist aber $Q = 0$, oder sehr klein, so fällt das Glied $\frac{Q}{T}$ fort, und das Gleichgewicht hängt nicht mehr von der Temperatur ab. Ersteres ist z. B. annähernd bei der Esterbildung der Fall, wo auch Berthelot und Péan de St. Gilles das Gleichgewicht von der Temperatur fast unabhängig gefunden haben.

Die vorstehende Grundlegung der Affinitätslehre durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist von grösster Bedeutung und hat, nachdem sie lange wenig beachtet gewesen war, gegenwärtig eine grosse und glänzende Entwicklung erfahren[2]).

7. **Andere Forscher.** Etwas später als Horstmanns ältere Arbeiten erschien eine Abhandlung von Peslin[3]), in welcher gleichfalls auf die Dissociation des kohlensauren Kalks die für die Verdampfung aus dem zweiten Hauptsatze folgende Gleichung $\varrho = T u \frac{dp}{dT}$ angewendet wird. Da Peslin zu denselben Resultaten kommt, wie Horstmann, so kann die genauere Mitteilung hier unterbleiben. Das Gleiche gilt für eine etwa gleichzeitige Mitteilung von Moutier[4]).

8. **Die Arbeiten von W. Gibbs.** Weit eingehender und umfassender, als diese Ansätze, sind die Untersuchungen des amerikanischen Forschers Willard Gibbs[5]), welcher eine vollständige Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände auf thermodynamischer Grundlage gegeben hat. Die Bedeutung dieser meisterhaften Arbeiten ist lange Zeit nicht sach-

---

dankens hätte der durch van't Hoff bewirkte wichtige Fortschritt anderthalb Decennien früher gemacht werden können.

[1]) L. A. **170**, 205. 1873.

[2]) Zur Zeit der ersten Auflage dieses Werkes (1885) war das noch nicht der Fall, und der Abschnitt schloss mit den Worten: „Wenn auch die ideenreichen Abhandlungen Horstmanns noch nicht die entsprechenden Früchte getragen haben, so steht doch ausser Zweifel, dass der künftige Aufbau einer auf rein mechanische Prinzipien gegründeten Affinitätslehre von ihnen ausgehen wird.“ Der Fortschritt der Wissenschaft hat diese Voraussicht schneller bestätigt, als damals erwartet werden konnte. Nur ist das Wort „mechanische“ in „energetische“ umzuwandeln.

[3]) A. ch. ph. (4) **24**, 208. 1871. Die erste Abhandlung, in welcher Horstmann die oben erwähnte Gleichung anwendet, ist im April 1869 (Ber. **2**, 137) veröffentlicht.

[4]) C. r. **72**, 759. 1871.

[5]) Trans. Connecticut Academy, III. 1874—78. — Thermodynamische Studien von J. Willard Gibbs, deutsch von W. Ostwald. Leipzig 1892.

gemäss gewürdigt worden. Die Ursache dafür lag nicht nur in der geringen Zugänglichkeit der Zeitschrift, in der sie erschienen waren, sondern nicht minder in der sehr abstrakten, und wegen Rücksicht auf grösstmögliche Allgemeinheit wenig durchsichtigen Gestalt, welche der Verfasser für seine Darlegungen gewählt hatte. So war es gekommen, dass diese Arbeiten auch den auf gleichem Gebiete thätigen anderen Forschern fast ganz unbekannt geblieben waren, und dass ein grosser Teil der in ihnen enthaltenen Gesetze und allgemeinen Beziehungen später von anderen Forschern entdeckt worden ist, ohne dass sie wussten, dass diese bereits bei Gibbs zu finden waren. Noch heute muss man sagen, dass nur ein Teil der Gedanken dieser ausserordentlichen Arbeiten für die experimentelle Forschung ausgenutzt worden ist, und dass noch grosse Schätze ungehoben der Verwertung harren.

Der Grundgedanke der Arbeit ist der, dass ebenso wie bei mechanischen Gebilden eine Funktion aufgestellt werden kann, welche ein Gleichgewicht dadurch charakterisiert, dass ihre Variation verschwindet, auch bei thermodynamischen Gebilden solche Funktionen aufstellbar sein müssen, welche eine ähnliche Kennzeichnung des Gleichgewichts ergeben. Es ist dies derselbe Gedanke, den wir schon bei Horstmann angetroffen haben, bei dem die Entropie diese Rolle spielt; hier finden wir ihn aber dahin erweitert, dass je nach den vorhandenen Bedingungen die verschiedenen Ausdrücke, welche diese Eigenschaft haben, aufgestellt werden, und dass nicht nur für solche Fälle, bei denen Gase sich am Gleichgewicht beteiligen, allgemeine Gesetze gegeben werden, sondern die thermodynamische Behandlung chemischer Vorgänge in voller Allgemeinheit gelehrt wird.

Gibbs beginnt mit der Aufstellung des folgenden Grundsatzes, dessen beide Formen, wie er zeigt, gleichwertig sind:

Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebildes ist es notwendig und hinreichend, dass für alle möglichen Änderungen in dem Zustande des Gebildes, bei welchen seine $\frac{\text{Energie}}{\text{Entropie}}$ unverändert bleibt, die Änderung der $\frac{\text{Entropie}}{\text{Energie}}$ Null oder $\frac{\text{negativ}}{\text{positiv}}$ ist.

Um zu einer richtigen Anwendung des Satzes zu gelangen, muss man Acht geben, dass er sich auf wirkliche Gleichgewichtszustände bezieht, nämlich auf solche Zustände, die durch unendlich kleine Änderungen der bestimmenden Grössen eine unendlich kleine Änderung erfahren. Es sind also sowohl explosive Vorgänge, wie auch Zustände

ausgeschlossen, welche durch sogenannte **passive** Widerstände unververändert erhalten werden.

9. **Das chemische Potential.** Ist nun ein solches Gebilde gegeben, so gilt dafür, wenn keine chemischen Vorgänge stattfinden, die gewöhnliche thermodynamische Gleichung

$$d\varepsilon = t\,d\eta - p\,dv,$$

wo t die absolute Temperatur, p der Druck, ε die Energie und η die Entropie ist[1]). Finden chemische Vorgänge statt, so ist die Energie in jedem Augenblicke von der Zusammensetzung der einzelnen Teile des Gebildes abhängig. Machen wir die Voraussetzung, dass die durch physische Trennungsflächen von einander abgesonderten Teile (Gibbs führt später für sie den Namen **Phasen** ein) des Gebildes einzeln homogen sind, so wird irgend ein chemischer Vorgang darin bestehen, dass in verschiedenen dieser Phasen gewisse Stoffe zu-, in anderen abnehmen. Bezeichnet man diese unendlich kleinen Stoffmengen mit m_1, m_2, m_3 . . . so wird die Änderung der Energie diesen Mengen proportional sein, und der obigen Gleichung sind noch entsprechende Glieder hinzuzufügen, so dass sie die Gestalt annimmt:

$$d\varepsilon = t\,d\eta - p\,dv + \mu_1\,dm_1 + \mu_2\,dm_2 + \ldots + \mu_n\,dm_n, \qquad \text{(A)}$$

wo die Grössen μ die Faktoren darstellen, mit denen die Stoffmengen dm zu multiplizieren sind, um die dem Übergange derselben entsprechenden Energiemengen zu ergeben. Diese Gleichung wollen wir die **Hauptgleichung** (A) nennen.

Für jede homogene Phase des Gebildes muss eine solche Gleichung gelten, und soll dieses im Gleichgewichte sein, so muss gemäss dem eben aufgestellten Prinzip die Energieänderung $d\varepsilon$ in jeder dieser Gleichungen Null sein, da dies für ein **abgeschlossenes** Gebilde (dessen Wände also starr und undurchdringlich für Wärme und die vorhandenen Stoffe sind) die Bedingung des Gleichgewichts ist. Diese Bedingung sagt also, dass die Summe aller Änderungen der Entropie $d\eta$ zwischen den verschiedenen Phasen, ebenso die Summe aller Änderungen des Volums dv und der Stoffmengen dm gleich Null sein muss. Unterscheiden wir durch Accente die einzelnen auf die vorhandenen Phasen bezüglichen Gleichungen, so haben wir zunächst

$$\begin{aligned} & t'\,d\eta' - p'\,dv' + \mu_1'\,dm_1' + \ldots + \mu_n'\,dm_n' \\ & + t''\,d\eta'' - p''\,dv'' + \mu_1''\,dm_1'' + \ldots + \mu_n''\,dm_n'' \qquad \text{(A)} \\ & + \text{etc.} \ldots\ldots\ldots\ldots \geqq 0 \end{aligned}$$

[1]) Ich benutze in diesem Auszuge der Gibbsschen Arbeit absichtlich seine eigene Bezeichnungsweise, die von der sonst in diesem Buche gebrauchten abweicht, um dem Leser den Übergang auf das Studium des Originals zu erleichtern.

und da die Summe aller $d\eta$, dv und dm einzeln gleich Null sein muss, so ist dazu „notwendig und zureichend", dass

$$
\begin{aligned}
t' &= t'' = t''' = \ldots . \\
p' &= p'' = p''' = \ldots . \\
\mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots . \\
\mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots . \\
&\ldots \\
\mu_n' &= \mu_n'' = \mu_n''' = \ldots .
\end{aligned}
$$

„Die ersten Gleichungen sprechen die Bedingungen des thermischen und mechanischen Gleichgewichts aus, nämlich dass die Temperatur und der Druck durch die ganze Masse den gleichen Wert haben müssen. In den letzten Gleichungen haben wir die charakteristischen Bedingungen für das chemische Gleichgewicht. Wir nennen die Grösse μ das Potential des entsprechenden Stoffes in der betrachteten homogenen Masse, und so können diese Bedingungen folgendermassen ausgesprochen werden:

„Das Potential jedes Bestandteils muss durch die ganze Masse konstant sein."

Die Begriffsbildung, welche Gibbs hier ausgeführt hat, ist für die Entwicklung der chemischen Affinitätslehre von der grössten Bedeutung, denn sie ermöglicht die chemischen Vorgänge analog den thermischen und mechanischen zu behandeln. In der vorstehenden Entwicklung erkennen wir, dass die „Mengen" m_1, m_2, ... der Stoffe demselben Gesetze unterliegen, wie die Volume der mechanischen und die Entropien der thermischen Änderungen des gesamten geschlossenen Gebildes: die Summe aller Änderungen muss Null sein, d. h. diese Grössen lassen sich weder schaffen, noch vernichten. Ebenso teilen die Grössen μ, die chemischen Potentiale, mit der Temperatur und dem Drucke die Eigenschaft, dass durch ihre Gleichheit in dem ganzen Gebilde das Vorhandensein des Gleichgewichts bedingt ist. Gibbs ist auf die charakteristischen gemeinsamen Eigenschaften dieser Grössen nicht eingegangen; an früherer Stelle haben wir (II, 1, 6 u. a.) diese beiden Arten Grössen, welche die Faktoren der betreffenden Energien sind, als Kapazitäts- und Intensitätsgrössen unterschieden, und ihre allgemeinen Eigenschaften gekennzeichnet[1]). Die Bedeutung des vorstehenden wissenschaftlichen

[1]) Es ist lehrreich, sich darüber klar zu werden, dass hier Gibbs die allgemeine Eigenschaft der Intensitätsgrössen, dass ihr Wert durch ein ruhendes, d. h. im Gleichgewicht befindliches Gebilde gleich sein muss, aus anderen Voraussetzungen abgeleitet hat, während nach der früher eingehaltenen Darstellung

Fortschrittes, den wir Gibbs verdanken, lässt sich somit dahin aussprechen, dass er als der erste die Faktoren der chemischen Energie bestimmt hat.

---

vielmehr diese Eigenschaft als eine fundamentale in die Definition der Intensitätsgrössen aufgenommen worden ist. Prüfen wir die von Gibbs gemachten Voraussetzungen, so erkennen wir, dass seine Gleichgewichtsbedingung, es müsse bei konstanter Entropie die Änderung der Energie gleich Null sein (S. 115), durch den „selbstverständlichen" Zusatz ergänzt worden ist, dass auch die anderen Kapazitätsgrössen, Volum und Stoffmenge, konstant bleiben. Die Bedingung, dass die Kapazitätsgrössen konstant sind, ist aber nur ein anderer Ausdruck dafür, dass das Gebilde abgeschlossen sein soll, und die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts lautet demnach dahin, dass ein abgeschlossenes Gebilde in Gleichgewicht ist, wenn die Variation der Energie verschwindet, d. h. die Summe aller entstehenden und verschwindenden Energiemengen Null ist. Dies ist aber nichts anderes, als das früher formulierte Gesetz der virtuellen Energieänderungen (II, 1, S. 25), und es wird ersichtlich, dass die Ableitung der Gleichgewichtsbedingung aus dem Entropieprinzip allein nur eine scheinbare ist, da neben der Konstanz der Entropie noch die der anderen vorkommenden Energiekapazitäten vorausgesetzt wird, die nur als „selbstverständlich" nicht ausgesprochen zu werden pflegt. Nur durch den Umstand, dass infolge der Wärmestrahlung und -leitung in einem geschlossenen Gebilde eine Vermehrung der Entropie möglich ist, während wir Vorgänge, die mit einer Vermehrung der anderen Kapazitätsgrössen verbunden sind, nicht kennen, ist uns das Gesetz von der Erhaltung der Entropie (für umkehrbare Vorgänge) nicht so in Fleisch und Blut übergegangen, wie die entsprechenden anderen Erhaltungsgesetze, und statt sie alle gemeinsam zu formulieren, pflegen wir nur das eine als Voraussetzung auszusprechen und die anderen stillschweigend mitzunehmen.

Das Verhältnis ist somit dies, dass aus dem Gesetz der virtuellen Energieänderungen und dem der Erhaltung der Kapazitätsgrössen das Intensitätsgesetz abgeleitet werden kann, und ebenso jedes der beiden anderen Gesetze aus den zwei übrigen. Die drei Gesetze stellen also nur zwei von einander abhängige Erfahrungsthatsachen dar.

Ferner ist zu bemerken, dass die von Gibbs gegebene Ableitung nur zum einfachen Intensitätsgesetz, nicht zu dem der kompensierten Intensität (II, 1, 47) geführt hat.

Es liegt dies aber nur daran, dass Gibbs die Voraussetzung gemacht hat, dass die verschiedenen Intensitätsgrössen von einander völlig unabhängig sind. Giebt man diese Voraussetzung auf, so lassen sich Fälle finden, in denen die Gleichung (A) erfüllt ist, wenn auch die Gleichungen $t' = t'' = t''' \ldots$, $p' = p'' = p''' = \ldots$ u. s. w. nicht stattfinden.

Um dies zu sehen, beschränken wir uns auf zwei Phasen mit zwei Energiearten, und bezeichnen die Intensitäten mit i, die Kapazitäten mit c. Dann haben wir die beiden Gleichungen

$$i_1' \, dc_1' + i_2' \, dc_2' = 0, \quad i_1'' \, dc_1'' + i_2'' \, dc_2'' = 0$$

nebst den Bedingungen

$$dc_1' + dc_1'' = 0 \quad \text{oder} \quad dc_1' = -dc_1''$$

und

$$dc_2' + dc_2'' = 0 \quad \text{oder} \quad dc_2' = -dc_2''.$$

Denken wir uns die Hauptgleichung (A) (S. 116) integriert, indem wir von einem Anfangszustande ausgehen, für den wir die vorkommenden Werte mit Null bezeichnen können, so haben wir

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_n m_n$$

und differenzieren wir vollständig, so folgt

$$d\varepsilon = t d\eta + \eta dt - p dv - v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots + \mu_n dm_n + m_n d\mu_n.$$

Wird hiervon die Hauptgleichung (A) subtrahiert, so folgt eine gleichfalls viel gebrauchte Beziehung

$$0 = \eta dt - v dp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \cdots + m_n d\mu_n, \qquad (B)$$

welche wir die Ergänzungsgleichung (B) nennen wollen.

Nach Aufstellung der Hauptgleichung wendet sich Gibbs zunächst zu der Erledigung einiger besonderer Fälle, um seiner Aufstellung die grösstmögliche Allgemeinheit zu sichern. Er betrachtet zuerst die „möglichen" Stoffe in dem Gebilde, d. h. solche Stoffe, die sich zwar aus den vorhandenen Bestandteilen bilden können, im Augenblicke aber noch nicht vorhanden sind. Für derartige Stoffe kann dm nur positive Werte haben, und in Gebieten, wo der Stoff nur ein möglicher Bestandteil ist, braucht sein Potential nicht gleich dem in anderen Gebieten, wo er ein wirklicher Bestandteil ist, zu sein, sondern darf nur nicht kleiner sein.

Ferner macht er einige Bemerkungen über die Wahl der Stoffe, auf die man die Ausdrücke bezieht. Diese ist einigermassen willkürlich; so kann man z. B. bei einem Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und einer Salzlösung das gelöste Salz nach Belieben als wasserfrei oder wasserhaltig ansehen, weil das Salz nur gemeinsam mit Wasser in Frage kommt; Wasser selbst muss dagegen notwendig als Bestandteil angenommen werden, da die Dampfphase nur aus diesem besteht. Andererseits darf man nicht in diesem Falle an Stelle des Wassers Sauerstoff und Wasserstoff als Bestandteile behandeln, weil in dem betrachteten Gleichgewicht keine Möglichkeit vorliegt, die Mengen dieser Stoffe un-

Macht man die Substitutionen, so ergiebt sich als Gleichgewichtsbedingung

$$(i_1' - i_1'') dc_1' + (i_2' - i_2'') dc_2 = 0,$$

und die Annahme $i_1' = i_1''$ und $i_2' = i_2''$ ist nur ein möglicher, aber kein notwendiger Fall.

Die Gleichung ist für $i_1' \gtrless i_1''$ und $i_2' \gtrless i_2''$ der Ausdruck des Gesetzes der kompensierten Intensitäten für zwei Energiearten, falls eine Maschinengleichung zwischen dc_1' und dc_2' gegeben ist.

abhängig von einander zu verändern. Ferner bestehen in gewissen Fällen Beziehungen zwischen den einzelnen Mengen, z. B. wenn die Salzlösung mit krystallwasserhaltigem festem Salz im Gleichgewicht steht. Betrachtet man hier wasserfreies Salz und Wasser als Bestandteile, so darf man nicht das krystallwasserhaltige Salz als einen dritten unabhängigen Bestandteil einführen, denn zwischen seiner Menge und der Menge des wasserfreien Salzes besteht eine feste Proportionalitätsbeziehung. Wenn man in solchen Fällen auch derartige Bestandteile in die ursprüngliche Gleichung eingeführt hat, so lassen sie sich durch die stöchiometrische Beziehung zwischen ihnen und den anderen Bestandteilen eliminieren, so dass schliesslich immer nur eine Gleichung zwischen den unabhängigen Bestandteilen zurückbleibt.

Auch die Möglichkeit der Bildung neuer Teile oder Phasen in einem Gebilde wird erörtert und führt zu sehr schwierigen Betrachtungen, aus denen sich ergiebt, dass wenn eine solche Bildung unter den vorhandenen Umständen für einen endlichen Betrag des neuen Teils auch möglich oder notwendig erscheint, dennoch die thatsächliche Bildung nicht einzutreten braucht. Denn in der sehr kleinen Menge, die notwendig im ersten Augenblicke der Bildung von dem neuen Teile vorhanden ist, ist das Potential der Bestandteile keineswegs unabhängig von der Menge der Phase, wie allgemein für die bisherigen Betrachtungen vorausgesetzt wurde, sondern es machen sich Energiegrössen als von gleicher Ordnung geltend, die bei endlichen Mengen verschwinden, wie z. B. die von der Oberflächenspannung herrührenden. Dadurch wird bedingt, dass solche neue Teile keineswegs notwendig auftreten, sowie ihre Bedingungen gegeben sind, sondern lange darüber hinaus fortbleiben können. Beispiele für diese Verhältnisse sind die übersättigten Lösungen, überhitzten Flüssigkeiten u. s. w. Alle diese Zustände werden aber unmöglich, sobald eine endliche Menge der neuen Phase (festes Salz, Dampf) mit dem Gebilde in Berührung gebracht wird.

Wenn eine der vorhandenen Phasen fest ist, so können ihre Bestandteile nur gleichzeitig in dem Verhältnis, wie sie im festen Körper vorhanden sind, in Lösung gehen; man betrachtet daher am besten diese Verbindung als einen Bestandteil des Gebildes; im übrigen bleiben die Gleichgewichtsbedingungen unverändert. Insbesondere folgt hieraus, dass ein fester Körper, dessen Zustand in aneinandergrenzenden Teilen stetige Verschiedenheiten aufweist, mit einer homogenen Flüssigkeit (oder einem Dampf) nicht im stabilen Gleichgewicht sein kann; vielmehr muss diese Berührung dahin wirken, dass sich die Verschiedenheiten ausgleichen.

Sehr merkwürdig sind die nun folgenden Erörterungen über die Wirkungen von *Diaphragmen*. Wenn man sich erinnert, welche grosse Bedeutung die Idee der halbdurchlässigen Scheidewände für die Entwicklung der Lösungstheorie gehabt hat, so wird man mit Interesse finden, dass der Begriff und die Theorie solcher Scheidewände sich hier bereits dargelegt finden. Gibbs nimmt Diaphragmen an, welche einige Bestandteile des Gebildes durchtreten lassen, und andere nicht, und findet, dass für die ersteren zunächst die Bedingung verschwindet, dass der *Druck* in allen Phasen gleich sein muss; er kann in den durch die Scheidewand getrennten Phasen verschieden sein. Dies liegt in der Annahme selbst begründet und bedarf daher keiner besonderen Erörterung. Gleichzeitig ergiebt sich aber auch, *dass das chemische Potential derselben Stoffe ebenfalls in den durch das Diaphragma getrennten Phasen nicht gleich sein muss.*

10. **Fundamentalgleichungen.** Für viele Untersuchungen kann man sich an Stelle der S. 116 gegebenen Gleichung abgekürzterer Formen bedienen, welche Gibbs Fundamentalgleichungen genannt hat. Sie treten auf, wenn die Bedingungen der betrachteten Vorgänge derart sind, dass die Veränderlichkeit bestimmter Grössen ausgeschlossen ist, und entstehen aus der ursprünglichen Gleichung, indem man die unveränderlich bleibenden Anteile auf die linke Seite bringt. Ist demnach die ursprüngliche Gleichung

$$d\varepsilon = t\,d\eta - p\,dv + \mu_1\,dm_1 + \mu_2\,dm_2 + \cdots + \mu_n\,dm_n$$

und integriert

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_n m_n,$$

so kann man die Funktionen bilden

$$\psi = \varepsilon - t\eta = -pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_n m_n$$
$$\chi = \varepsilon + pv = t\eta + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_n m_n$$
$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_n m_n.$$

Die Funktion ψ kann als *Kräftefunktion für konstante Temperatur* bezeichnet werden. Denn für zwei Zustände des Gebildes bei gleicher Temperatur haben wir

$$\psi' - \psi'' = \varepsilon' - \varepsilon'' - t(\eta' - \eta'').$$

Geht das Gebilde aus dem einem Zustande in den anderen auf ...ege über, so ist die dabei abgegebene Arbeit W ...e Q gegeben durch

$$\ldots' - \varepsilon'' = W - Q.$$

Da aber $$Q = t(\eta'' - \eta')$$
so folgt $$\psi' - \psi'' = W$$
oder für eine unendlich kleine Änderung
$$- d\psi = dW.$$

Die Änderung der Funktion ψ misst also die von dem Gebilde bei konstanter Temperatur nach aussen leistbare Arbeit. Es ist dies eine der wichtigsten Fragen, die wir bezüglich des Verhaltens eines Gebildes stellen können, und demgemäss spielt die Funktion ψ eine grosse Rolle. Sie ist wegen dieser Eigenschaft von Helmholtz, der sie später selbständig gefunden hat, mit dem Namen der freien Energie bezeichnet worden. Der Name freie Energie bezeichnet sehr gut das Wesen der Grösse, nur muss er dahin ergänzt werden, dass ψ die freie Energie für isotherme Vorgänge, oder bei konstanter Temperatur ist.

Da ein Gebilde, welches sämtliche bei einer bestimmten Temperatur nach aussen leistbare Arbeit abgegeben hat, sich freiwillig nicht weiter verändern kann, so ist ein Zustand, bei welchem die Funktion ψ ein Minimum ist, ein Gleichgewichtszustand. Die Bedingung, dass ein Gebilde im Gleichgewicht ist, kann also analytisch durch

$$(\delta\psi)_t \geqq 0$$

ausgedrückt werden, wobei der Index t bedeutet, dass alle Variationen δ bei konstanter Temperatur erfolgen sollen. Gibbs beweist ausserdem noch direkt, dass diese Bedingung mit der S. 115 ausgesprochenen gleichwertig ist.

Ist Druck und Temperatur überall im Gebilde gleich, so kann in ähnlicher Weise die Funktion ζ zur Definition des Gleichgewichts benutzt werden, indem die Bedingung lautet

$$(\delta\zeta)_{t,p} \geqq 0.$$

Gleichzeitig ergiebt sich, dass die Grösse ζ (ebenso wie ψ) für jeden Bestandteil in den verschiedenen Phasen, die nebeneinander bestehen, den gleichen Wert haben muss. Duhem (s. w. u.) hat sie das thermodynamische Potential genannt.

Die Funktion χ endlich gilt für überall gleichen Druck, und kann in Analogie zu der Funktion ψ die Wärmefunktion für konstanten Druck genannt werden, da man durch eine Betrachtung, die ganz analog der oben gegebenen ist, sich überzeugen kann, dass ihre Änderung den Betrag der für irgend einen umkehrbaren Vorgang bei konstantem Druck aufgenommenen Wärme darstellt.

11. **Potentiale.** Die auf S. 116 gegebene Definition des Potentials lässt erkennen, dass dieses als partielles Differential der Energie ε nach der Menge des Stoffes, dessen Potential bestimmt werden soll, erscheint. Dem Begriffe des partiellen Differentials gemäss wird dabei vorausgesetzt, dass alle anderen Veränderlichen ihren Wert beibehalten. Daraus ergiebt sich die anschaulichere Definition: „Nehmen wir an, dass zu einer homogenen Masse eine unendlich kleine Menge eines Stoffes gesetzt wird, wobei die Masse homogen und ihre Entropie und ihr Volum unverändert bleibt, so ist das Verhältnis der Zunahme der Energie zu der Menge des hinzugefügten Stoffes das Potential des Stoffes für die betrachtete Masse.“

Wir erkennen in dieser Definition wiederum, dass das Potential die Intensitätsgrösse der chemischen Energie ist; denn da die Menge die Kapazitätsgrösse darstellt, so muss der Quotient der Energie durch die Menge die Intensitätsgrösse sein. Sehr zu beachten ist, dass dieser Definition gemäss einem Stoffe nicht an sich ein bestimmtes Potential zukommt, sondern dass der Zustand, in welchem der Stoff erscheint, das Potential bestimmt. So ist das Potential des Wasserstoffs beispielsweise mit seinem Drucke und seiner Temperatur veränderlich. Dagegen hat es den gleichen Wert für gasförmigen Wasserstoff und für in irgend einem Lösungsmittel gelösten Wasserstoff, falls das Lösungsmittel bei dem Druck und der Temperatur des Gases mit diesem gesättigt ist. Denn nach dem fundamentalen Intensitätsgesetz muss, damit Gleichgewicht besteht, die Intensitätsgrösse, hier das Potential, in den verschiedenen Phasen, die mit einander im Gleichgewicht sind, gleich gross sein.

Ferner sieht man, dass eine absolute Bestimmung des Potentials für einen gegebenen Stoff nicht möglich ist, auch wenn man seinen Zustand vollständig definiert. Denn wenn der Stoff irgendwo auftritt, so muss er an einem anderen Orte verschwinden, und ebensowenig, wie man den absoluten Energiebetrag bestimmen kann, ist dies für das Potential möglich. Wir haben es daher stets nur mit Potentialunterschieden zu thun, und wenn n Zustände eines Stoffes gegeben sind, so bestehen zwischen ihnen n — 1 Potentialunterschiede.

Das Potential einer Verbindung, die aus mehreren Bestandteilen besteht, lässt sich darstellen als die Summe der Potentiale der Bestandteile in dieser Verbindung. Dies ergiebt sich, wenn man die oben gegebene Definition des Potentials auf diesen Fall anwendet.

Um den wichtigen Begriff noch klarer zu stellen, giebt Gibbs noch die beiden folgenden Definitionen:

„Das Potential eines Stoffes in einer homogenen Masse ist gleich der Menge mechanischer Arbeit, welche erforderlich ist, um die Einheit des Stoffes aus einem Zustande, in welchem seine Energie und Entropie gleich Null sind, durch einen umkehrbaren Vorgang in Verbindung mit der homogenen Masse zu bringen, welche am Schlusse des Vorganges ihr ursprüngliches Volum haben muss, und welche so gross angenommen wird, dass sie an keiner Stelle eine merkliche Änderung erleidet. Alle anderen für den Vorgang benutzten Körper müssen zum Schlusse in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt sein, ausgenommen die, welche die Arbeit geliefert haben, und von denen vorausgesetzt wird, dass sie nur hierzu benutzt worden sind."

„Das Potential eines Stoffes in einer homogenen Masse ist gleich der Arbeit, welche erforderlich ist, um die Einheit des Stoffes durch einen umkehrbaren Vorgang aus einem Zustande, in welchem ψ gleich Null und die Temperatur dieselbe, wie die der gegebenen Masse ist, in Verbindung mit dieser Masse zu bringen, welche am Schlusse des Vorganges dieselbe Temperatur und dasselbe Volum haben muss, und welche so gross angenommen wird, dass sie nirgend eine merkliche Änderung erfährt. Eine Wärme- oder Kältequelle von der gegebenen Temperatur ist gestattet, ausserdem dürfen fremde Körper nur unter den früheren Bedingungen benutzt werden."

Es wird kaum nötig sein, hervorzuheben, dass aus dem Wortlaute dieser Definition nicht zu schliessen ist, das Potential sei eine Arbeit. Es ist eine auf die Mengeneinheit bezogene Arbeit, also von der Dimension einer Energie, dividiert durch eine Stoffmenge, welches ja die richtige Dimension der chemischen Intensitätsgrösse ist.

12. **Über coexistente Phasen der Materie. Die Phasenregel.** Unter coexistent versteht Gibbs solche Phasen, die nebeneinander bestehen können, ohne sich gegenseitig zu ändern, und er stellt die Frage auf, wie viele coexistente Phasen für eine gegebene Anzahl n von unabhängigen Bestandteilen möglich sind. „Hat ein homogener Körper n unabhängig veränderliche Bestandteile, so ist die Phase dieses Körpers offenbar $n + 1$ unabhängiger Variationen fähig. Ein System von r coexistierenden Phasen, von denen jede n unabhängig veränderliche Bestandteile hat (Gibbs beweist später, dass nicht notwendig jede Phase alle Bestandteile enthalten muss), ist $n + 2 - r$ Variationen der Phase fähig. Denn Temperatur, Druck und die Potentiale der wirklichen Bestandteile

haben in den verschiedenen Phasen gleiche Werte, und die Variationen dieser Grössen sind daher vermöge der Ergänzungsgleichung (B) (S. 119) so vielen Bedingungen unterworfen, als Phasen vorhanden sind. Daher wird die Zahl der unabhängigen Variationen der Werte dieser Grössen, d. h. die Zahl der unabhängigen Variationen der Phase des Gebildes gleich $n + 2 - r$ sein."

„Daher ist, wenn $r = n + 2$, keine Variation der coexistent bleibenden Phasen möglich. Es scheint nicht wahrscheinlich, dass r jemals grösser sein kann, als $n + 2$. Ein Beispiel von $n = 1$ und $r = 3$ ist die Coexistenz von fester, flüssiger und gasförmiger Gestalt eines Stoffes von unveränderlicher Zusammensetzung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass im Falle des Schwefels und einiger anderer einfacher Stoffe mehr als eine Triade coexistierenden Phasen vorhanden ist, aber es ist völlig unwahrscheinlich, dass es vier coexistente Phasen eines einfachen Stoffes giebt."

In den vorstehenden Worten ist der Text einer Stelle gegeben, in welcher Gibbs den Grund zu einer ausgedehnten Reihe späterer Forschungen gelegt hat. Die hier von ihm ausgesprochene Regel über den Zusammenhang zwischen der Anzahl der unabhängigen Bestandteile und der Zahl der möglichen coexistierenden Phasen, die unter den Namen der Gibbsschen Phasenregel inzwischen berühmt geworden ist, hat sich als ungemein wertvoll zur Entwirrung verwickelter Gleichgewichtsbeziehungen erwiesen und gewährt ein vorzügliches Mittel, um diese systematisch aufzusuchen und darzustellen. Sie besagt, dass, wenn die Zahl der Phasen die der Bestandteile um 2 übertrifft, Temperatur, Druck, Potentiale u. s. w. aller Bestandteile ganz bestimmte Werte haben müssen, damit die Phasen nebeneinander bestehen bleiben; jede Veränderung eines dieser Werte bringt notwendig das Verschwinden mindestens einer der Phasen hervor. So können Eis, Wasser und Wasserdampf nur bei 0°[1]) und 4·57 mm Druck nebeneinander bestehen; jede Änderung einer dieser Grössen lässt eine der Phasen, oder beide, verschwinden.

Wird die Zahl der Phasen um eine vermindert, beträgt sie also nur $n + 1$, so gewinnt das Gebilde einen Freiheitsgrad. Man hat dann eine stetige Reihe von Temperaturen, Drucken und Potentialen, bei denen die Phasen nebeneinander bestehen bleiben, mit der Massgabe, dass wenn eine dieser Grössen bestimmt ist, die anderen dadurch gleichfalls bestimmt sind. Das einfachste Beispiel ist hier wieder Wasser in

[1]) Genauer + 0·0073, wenn man als Nullpunkt die Schmelztemperatur des Eises unter gewöhnlichem Luftdruck versteht (vgl. I, 1014).

Berührung mit seinem Dampfe. Hier giebt es eine stetige Reihe von Temperaturen, bei denen beide Phasen nebeneinander bestehen können; für jede Temperatur ist aber ein und nur ein Wert des Druckes vorhanden, der die Coexistenz möglich macht. Ferner giebt es eine höchste Temperatur, die kritische, über welche hinaus zwei Phasen überhaupt nicht mehr vorhanden sind. Gleiches gilt für die Coexistenz von Wasser und Eis, nur ist hier die Änderung des Druckes im Verhältnis zu der Temperatur ungeheuer gross (I, 1014); wieder giebt es eine höchste Temperatur, oberhalb welcher die Eisphase nicht mehr beständig ist, der Schmelzpunkt unter 4·57 mm Druck.

Um gleich noch ein lehrreiches anderes Beispiel zu betrachten, sei die Dissociation des Calciumcarbonats untersucht. Dieses zerfällt in Kalk und Kohlendioxyd; es scheint also, dass drei Bestandteile vorhanden sind. Indessen sind die drei nicht unabhängig von einander, da sich Calciumcarbonat aus den beiden anderen bildet; es dürfen somit nur zwei unabhängige Bestandteile angenommen werden. Die Zahl der Phasen $2 + 2 = 4$ (z. B. flüssige und gasförmige Kohlensäure neben Kalk und Calciumcarbonat) ist nur bei einem bestimmten Werte von Druck und Temperatur möglich, womit nicht gesagt werden soll, dass überhaupt eine solche Kombination der vier Phasen möglich ist. Sind nur drei Phasen vorhanden, z. B. Carbonat, Kalk und Kohlensäure, so giebt es wieder eine Reihe von zusammengehörigen Drucken und Temperaturen, bei denen sie nebeneinander bestehen können: die Dissociationskurve des Calciumcarbonats.

Diese Andeutungen werden genügen, um von der Bedeutung der Phasenregel eine vorläufige Anschauung zu geben; an späterer Stelle sollen ihre Anwendungen ausführlich erörtert werden. Einige Worte sind noch über den Beweis zu sagen, welchen Gibbs für seine Regel gegeben hat. Man hat sich mit Recht über seine Schwierigkeit und Dunkelheit beklagt und es scheint in der That möglich, das Ergebnis auf anschaulichere Weise zu erlangen. Das Entscheidende für diese Zahlenregel ist die Anzahl der vorhandenen Energiearten; sie wird durch die Anzahl der Glieder auf der rechten Seite der Grundgleichung gegeben und ist $n + 2$. Denn es wird vorausgesetzt, dass in dem betrachteten Gebilde Wärme, Volumenergie und chemische Energie vorhanden sei, und zwar von letzterer so viele von einander unabhängige, d. h. in einander nicht verwandelbare Formen, als verschiedene unabhängige Bestandteile anwesend sind (II, 1, 501). Sind also durch die Existenz von $n + 2$ Phasen $n + 2$ Bedingungen gegeben, so ist das Gebilde vollständig definiert und es ist keine Veränderlichkeit möglich.

Jede Phase weniger bedingt dann einen Freiheitsgrad für Veränderungen, wie das eben entwickelt worden ist.

Gibbs zeigt nun, wie unter Benutzung der S. 119 gegebenen Ergänzungsgleichung sich bestimmte Beziehungen ableiten lassen. Haben wir für einen einzigen Stoff zwei Phasen, so gelten die Gleichungen

$$v' dp = \eta' dt + m' d\mu$$
$$v'' dp = \eta'' dt + m'' d\mu.$$

Eliminiert man $d\mu$, so folgt

$$(m'' v' - m' v'') dp = (m'' \eta' - m' \eta'') dt \qquad (*)$$

oder, wenn wir $m' = m'' = 1$ setzen,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''} = \frac{Q}{t(v' - v'')},$$

die bekannte Dampfdruckformel.

Für den Fall, dass zwei Bestandteile in zwei Phasen vorhanden sind, bestehen zwei Freiheitsgrade; ist die Temperatur gegeben, so bleibt nur einer übrig. Man wird also beispielsweise bei gegebener Temperatur die Zusammensetzung eines Gemisches aus zwei flüchtigen Flüssigkeiten stetig ändern können, und es wird immer ein gleichfalls stetig veränderliches Dampfgemisch geben, welches mit jenem im Gleichgewicht ist. „Da aber Gleichung (*) in diesem Falle Geltung haben wird, wenn $m_1' : m_2' = m_1'' : m_2''$, so folgt, dass bei konstanter Temperatur der Druck im allgemeinen ein Maximum oder Minimum ist, wenn die Zusammensetzung der beiden Phasen die gleiche ist.“

Auch hier ist ein experimentell sehr wichtiger Satz in grösster Kürze und auf Grund eines nicht leicht verständlichen Beweises ausgesprochen. Der Gedanke ist der, dass wenn Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung haben (was durch die Proportion $m_1' : m_2' = m_1'' : m_2''$ ausgesprochen ist), das Gebilde behandelt werden kann, als enthielte es nur einen Bestandteil. Dann gilt die erwähnte Gleichung

$$(m'' v' - m' v'') dp = (m'' \eta' - m' \eta'') dt,$$

und ist die Temperatur konstant, also $dt = 0$, so muss auch $dp = 0$ sein (da der Ausdruck in der Klammer im allgemeinen nicht Null ist), d. h. es muss der Druck p ein Maximum oder Minimum sein. Das Gleiche gilt offenbar auch umgekehrt, d. h. bei konstantem Druck muss die Temperatur ein Maximum oder Minimum sein; es hat mit anderen Worten von allen Gemengen das den höchsten oder niedrigsten Siedepunkt, dessen Dampf die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Flüssigkeit.

Durch Überlegungen, welche sich an frühere Betrachtungen (I, 644) anschliessen, kann man sich schliesslich von der Notwendigkeit dieser Beziehung überzeugen. Denken wir uns, dass wir ein Gemenge mit höchstem Siedepunkt haben, und es sieden lassen. Wäre nun der Dampf anders zusammengesetzt, als die Flüssigkeit, so würde durch das Sieden sich die Zusammensetzung ändern und dadurch notwendig eine Flüssigkeit entstehen, welche grösseren Dampfdruck hat, und ebenso müsste die überdestillierende Flüssigkeit einen grösseren Dampfdruck, d. h. einen niedrigeren Siedepunkt haben, als die ursprüngliche Flüssigkeit. Eine Flüssigkeit, die sich so verhielte, könnte aber überhaupt nicht stabil sein; da es nun stabile Gemische dieser Art giebt, so müssen ihre Dämpfe mit der Flüssigkeit gleich zusammengesetzt sein.

Ein ähnlicher Satz wird für den Fall dreier Bestandteile bewiesen, wenn diese drei Phasen bilden, und die Zusammensetzung einer der drei Phasen so ist, dass sie durch Verbindung aus den beiden anderen gebildet werden kann: es wird dann auch bei konstanter Temperatur der Druck oder bei konstantem Druck die Temperatur ein Maximum oder Minimum sein. „Die Reihe zusammengehöriger Werte von t und p, für welche diese Bedingung erfüllt ist, trennt die zusammengehörigen Werte von t und p, für welche drei coexistierende Phasen nicht möglich sind, von denen, für welche es zwei Triaden coexistierender Phasen giebt."

Diese Sätze sind von grosser theoretischer Bedeutung, da sie Auskunft darüber geben, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit sich Gemenge wie einheitliche Stoffe verhalten. Sie bilden insofern die Grundlage für die allgemeine Theorie der chemischen Individualität.

13. **Über die Beständigkeit homogener Flüssigkeiten.** Die Frage, ob bei gegebenen Umständen eine homogene Flüssigkeit beständig ist, wird dahin beantwortet, dass dies der Fall ist, wenn keine andere Phase aus den gleichen Bestandteilen möglich ist, welche bei gleichen Werten des Volums und der Entropie weniger Energie enthält, als die betrachtete.

Eine andere Form der Bedingung ist die folgende: „Wenn der Druck der Flüssigkeit grösser ist, als der einer anderen Phase aus denselben Bestandteilen, und von gleicher Temperatur und gleichen Werten der Potentiale ihrer wirklichen Bestandteile, so ist die Flüssigkeit stabil ohne coexistierende Phasen; ist der Druck kleiner, als der einer anderen solchen Phase, so ist die Flüssigkeit instabil; ist der Druck eben so gross, als der einer anderen solchen Phase, so wird die Flüssigkeit sicher nicht unstabil und aller Wahrscheinlichkeit nach stabil sein, aber sie

wird eine aus einer Gruppe coexistierender Phasen sein, zu der die Phasen gleichen Druckes gehören."

An diese Bestimmungen schliessen sich Erörterungen über die Stabilität bezüglich stetiger Änderungen der Phase und bezüglich der Grenzen der Stabilität, die keinen Auszug gestatten. Dasselbe gilt für die geometrischen Veranschaulichungen der bisher betrachteten Verhältnisse, insbesondere der Coexistenzbedingungen mehrerer Phasen, und der Leser muss bezüglich dieser Teile, namentlich des ungemein lehrreichen letzteren, auf das Original verwiesen werden.

14. **Über den Wert der Potentiale, wenn die Menge eines Bestandteils sehr klein ist.** Wird die Ergänzungsgleichung (B), S. 119, auf eine homogene Masse angewendet, welche zwei unabhängige Bestandteile besitzt, und wird t, p und m_1 konstant gesetzt, so ergiebt sich

$$m_1\left(\frac{d\mu_1}{dm_1}\right)_{t,p,m_1} + m_2\left(\frac{d\mu_2}{dm_2}\right)_{t,p,m_1} = 0$$

und lässt man m_2 in Null übergehen, so folgt entweder

$$\left(\frac{d\mu_1}{dm_1}\right)_{t,p,m_1} = 0 \text{ (I) oder } \left(\frac{d\mu_2}{dm_2}\right)_{t,p,m_1} = \infty \text{ (II).}$$

Betrachten wir den Fall, dass zu einer Flüssigkeit m_1, dem Lösungsmittel, eine sehr kleine Menge dm_2 eines anderen Stoffes gesetzt wird, so muss dm_2 notwendig positiv und kann nicht negativ sein. Soll (I) gültig sein, so müsste $d\mu_1 = 0$ sein, d. h. das Potential des Lösungsmittels sollte durch den Zusatz nicht geändert werden. Die Erfahrung lehrt aber, dass es vermindert wird, denn war das Lösungsmittel vorher mit seinem Dampfe im Gleichgewicht, so ist es dies nach der Auflösung von dm_2 nicht mehr, sondern der Dampfdruck ist kleiner geworden. Der Differentialquotient (I) wird also einen endlichen negativen Wert besitzen, und es ist somit nicht die Gleichung (I), sondern es ist (II) richtig.

Setzen wir, um dies auszudrücken, den Wert des Differentialquotienten $\left(\frac{d\mu_1}{dm_1}\right)_{t,p,m_1}$ demgemäss gleich $\frac{-A}{m_1}$, so ist A positiv und unabhängig von m_1; wird dies in die erste Gleichung gesetzt, so folgt

$$m_2\left(\frac{d\mu_2}{dm_2}\right)_{t,p,m_1} = A$$

oder

$$\left(\frac{d\mu_2}{d\ln m_2}\right)_{t,p,m_1} = A$$

wenn die Constante in der Gestalt $A \ln \frac{B}{m_1}$ eingeführt

$$\mu_2 = A \ln \frac{B m_2}{m_1},$$

wo A und B positive, nur von Druck und Temperatur abhängige Werte sind. Da ferner wegen der Kleinheit von m_2 im Verhältnis zu m_1 auch $\frac{m_1}{v}$ als konstant angesehen werden kann, so kann man schreiben

$$\mu_2 = A \ln C \frac{m_2}{v},$$

wo C gleichfalls nur von Temperatur und Druck abhängt.

Das Potential der sehr kleinen Menge m_2 des gelösten Körpers ist somit proportional dem natürlichen Logarithmus der Menge in der Volumeinheit oder der Konzentration. Für verschwindendes m_2 wird unter diesen Umständen sein Potential negativ unendlich[1]).

Für den Fall, dass zwei Bestandteile in geringer Menge im „Lösungsmittel" vorhanden sind, gelten gleiche Betrachtungen, und man kommt zu dem Ergebnisse, dass die Potentiale aller in geringer Menge vorhandener Stoffe sich einfach superponieren. „Wir werden weiter unten, wo wir zur Betrachtung der Eigenschaften der Gase gelangen, sehen, dass diese Gleichungen experimentell an einer sehr ausgedehnten Klasse von Erscheinungen bestätigt werden können, so dass wir gute Gründe zu der Annahme haben, dass sie ein allgemeines Gesetz betreffs der Grenzwerte der Potentiale darstellen."

Auch die vorstehenden Darlegungen sind von sehr grosser Bedeutung, denn sie enthalten einen wesentlichen Teil der heutigen Theorie der Lösungen, wie sich aus der Anwendung der Gleichungen beispielsweise auf den Dampfdruck des Lösungsmittels alsbald ergiebt. Allerdings fehlt hier noch ein wesentlicher Punkt, dem die heutige Lösungstheorie ihre Bedeutung verdankt: die Erkenntnis, dass die Konstante A der Potentialgleichung für chemisch vergleichbare, „äquimolekulare"

---

[1]) Hält man dies mit der Definition auf S. 124 zusammen, so folgt, dass um den letzten Rest eines gelösten Stoffes aus dem Lösungsmittel zu entfernen, für die Einheit der Menge unendlich viel Arbeit erforderlich ist. Daraus geht weiter hervor, dass wenn in zwei angrenzenden Phasen einerseits ein Bestandteil vorhanden ist, der auf der anderen Seite fehlt, eine unendlich grosse d. h. unwiderstehliche Tendenz dafür vorhanden ist, dass der fehlende Bestandteil sich in die Phase, wo er fehlt, hineinbegiebt. Es ist demnach prinzipiell nicht möglich, dass zwei Phasen neben einander im Gleichgewicht sind, ohne dass jeder Bestandteil der einen auch in der anderen vorhanden ist. An den Nachweis aller derartigen Bestandteile ist bei der sehr begrenzten Empfindlichkeit unserer analytischen Reaktionen nicht zu denken.

Es soll schon hier auf diese unmittelbaren Folgerungen hingewiesen werden, die sich aus dem Ansatze von Gibbs ergeben, da sie von grosser Bedeutung für das Verständnis der chemischen Gleichgewichte sind, wenn auch Gibbs selbst sie noch nicht ausgesprochen hat.

Mengen der verschiedenen Stoffe gleiche Werte hat. Diese Entdeckung war van't Hoff vorbehalten (I, 671).

15. **Ideale Gase und Gasmischungen.** Ein vollkommenes Gas ist ein solches, bei welchem das Produkt aus Druck und Volum sich der Temperatur proportional ändert, und die Energie die gleiche Eigenschaft hat. Durch Einsetzen dieser Definitionsgleichungen in die Hauptgleichung erhält man eine Fundamentalgleichung für vollkommene Gase, die man auf eine der S. 121 gegebenen Formen bringen kann. Die entsprechenden Rechnungen gestalten sich bei Gibbs ein wenig unübersichtlich, weil er der Allgemeinheit wegen Konstanten beibehält, welche gewöhnlich gleich Null gesetzt werden; die Ergebnisse sind zunächst von dem nicht verschieden, was die Lehrbücher der mechanischen Wärmetheorie über die Gesetze vollkommener Gase zu bringen pflegen.

Aus dem experimentellen Gesetz von Dalton, dass, wenn verschiedene feste oder flüssige Stoffe in den gleichen Raum gasförmige Stoffe aussenden, der Druck in diesem Raume gleich der Summe der Drucke der mit den einzelnen Stoffen im Gleichgewicht stehenden Gase ist, folgert Gibbs das Summationsgesetz der Drucke für gemischte Gase, auch wenn sie nicht mit Körpern anderen Aggregatzustandes im Gleichgewicht sind, und spricht es so aus: „Der Druck eines Gemenges verschiedener Gase ist gleich der Summe der Drucke der verschiedenen Gase, jedes derselben für sich bei derselben Temperatur und mit gleichem Werte seines Potentials bestehend angesehen.“

Drückt man diesen Satz durch eine entsprechende Formel aus, so lässt sich zunächst nachweisen, dass ein solches ideales Gasgemenge für alle Vorgänge, die seine Zusammensetzung nicht ändern, sich wie ein einheitliches Gas verhält, und Gibbs führt diesen Nachweis analytisch durch. Insbesondere ergiebt sich dabei auch, dass die Entropie des Gemenges sich ebenso als die Summe der einzelnen Entropien darstellen lässt, die den Bestandteilen im gleichen Raume und bei gleicher Temperatur zukommen. Das gleiche gilt für die Energie und für die drei Funktionen ψ, χ und ζ. Auch ergiebt sich, dass wenn das Gesetz vom Summendruck erfüllt ist, die Gase im übrigen keine idealen zu sein brauchen, damit die letzten Beziehungen gelten.

Eine weitere Folge ist, dass die äussere Arbeit, welche ein Gasgemenge bei konstanter Temperatur bei einem umkehrbaren Vorgange thut, als die Summe der Arbeiten der einzelnen Gase, jedes mit seinem Partialdruck gerechnet, sich darstellt, wie das schon von Lord Rayleigh[1]) gefunden war.

[1]) Phil. Mag. **49**, 311. 1875.

Wenn eine Flüssigkeit mit ihrem Dampf im Gleichgewicht ist und man fügt ein Gas hinzu, das von der Flüssigkeit nicht aufgenommen wird, so bleibt nur unter der Bedingung das Gleichgewicht ungestört, dass man auf irgend eine Weise den von dem Gase ausgeübten Druck von der Flüssigkeit fern hält. Geschieht dies nicht, so wird die Flüssigkeit etwas zusammengedrückt, und dadurch verändert sich ihr Potential. Der Betrag dieser Änderung ist durch die Formel

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,m} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t,p,m} = \varphi$$

gegeben, welche besagt, dass die Änderung des Potentials mit dem Druck gleich der Anderung des Volums der Flüssigkeit mit der Menge des aufgenommenen Dampfes d. h. gleich dem spezifischen Volum der Flüssigkeit φ ist, wobei die als Indices angegebenen Grössen konstant bleiben.

Nun ist die Änderung des Potentials eines Gases mit dem Druck gegeben durch

$$d\mu = a t \, d \ln p,$$

wo a die gewöhnlich mit R bezeichnete Gaskonstante für die Mengeneinheit ist. Diese Gleichung gilt auch für die mit dem Gase oder Dampfe im Gleichgewicht stehende Flüssigkeit, da beide im Gleichgewicht gleiches Potential haben müssen. Bezeichnet man die auf die Flüssigkeit bezüglichen Grössen mit dem Index 1, so gilt auch

$$d\mu_1 = a t \, d \ln p_1 = \frac{a t}{p_1} dp_1 = V dp_1,$$

wo $V = \frac{a t}{p_1}$ das spezifische Volum des Gases bei t und p_1 ist.

Nun folgt aus der obigen Gleichung

$$d\mu_1 = \varphi \, dp = V dp_1$$

oder

$$dp_1 = \frac{\varphi}{V} dp.$$

Es nimmt somit der Dampfdruck einer Flüssigkeit zu, wenn diese ausserdem einem anderen Drucke ausgesetzt ist. Doch ist die Zunahme des Dampfdruckes sehr gering, da sie sich zum zugefügten Flüssigkeitsdruck verhält, wie das spezifische Volum der Flüssigkeit zu dem des Dampfes. So würde der Dampfdruck des Wassers bei 0° durch die Zufügung einer Atmosphäre Druck sich um weniger als ein Tausendstel seines Betrages ändern.

In dem Falle, dass das Gas teilweise von der Flüssigkeit absorbiert wird (welcher Fall nach den Darlegungen S. 130, Anm., als der allge-

mein notwendige angesehen werden muss) ergiebt die Ergänzungsgleichung (B), S. 119, für konstante Temperatur

$$dp = \gamma_1 \, d\mu_1 + \gamma_2 \, d\mu_2,$$

wo γ für $\frac{m}{v}$, die Dichte des Bestandteils, gesetzt ist; der Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel und seinen Dampf, 2 auf das fremde Gas. Werden ferner die auf die flüssige Phase bezüglichen Grössen mit einen (L) versehen, während die unbezeichneten für die gasförmige Phase gelten, so haben wir auch für die Flüssigkeit

$$dp = \gamma_1^{(L)} \, d\mu_1 + \gamma_2^{(L)} \, d\mu_2,$$

woraus

$$(\gamma_1^{(L)} - \gamma_1) \, d\mu_1 = (\gamma_2 - \gamma_2^{(L)}) \, d\mu_2.$$

Für ideale Gase und deren Gemische gilt

$$d\mu_1 = \frac{a_1 t}{p_1} \, dp_1 = \frac{dp_1}{\gamma_1}$$

$$d\mu_2 = \frac{a_2 t}{p_2} \, dp_2 = \frac{dp_2}{\gamma_2}$$

und somit

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) dp_1 = \left(1 - \frac{\gamma_2^{(L)}}{\gamma_2}\right) dp_2.$$

Nun ist nach dem Henryschen Absorptionsgesetz $\frac{\gamma_2^{(L)}}{\gamma_2}$, das Verhältnis der Dichten des absorbierten Gases in der Lösung und in der gasförmigen Phase oder die Löslichkeit (I, S. 613) konstant; wird es gleich A gesetzt, so folgt

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) dp_1 = (1 - A) \, dp_2.$$

Es ist dp_1 die Änderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels, dp_2 die Änderung des Gasdruckes. Ersterer wird also durch die Gegenwart des löslichen Gases nicht beeinflusst, wenn $A = 1$ ist, d. h. wenn die Flüssigkeit ihr gleiches Volum des Gases absorbiert. Dies interessante Resultat könnte an Lösungen von Kohlendioxyd oder Stickstoffoxydul in Wasser, für welche nahe bei Zimmertemperatur $A = 1$ ist, geprüft werden.

Da die Ergebnisse der letzten Darlegungen in einigem Wider-
[illegible] uchlichen Ansichten stehen, sieht sich Gibbs ver-
[illegible] rüfung zu unterziehen. Aus den Versuchen von
[illegible] 641) ergiebt sich nämlich, dass der Dampf-
[illegible] it bei Gegenwart eines anderen Gases

gewöhnlich **kleiner** gefunden wird, als für sich, während die Formel auf S. 133 ihn **grösser** ergiebt, da das Potential der Flüssigkeit durch die Kompression wächst. Ohne sich auf eine Kritik der experimentellen Seite der Frage einzulassen, begnügt sich Gibbs, zu zeigen, dass die Annahme, das fremde Gas übe durch seinen Druck keinen Einfluss auf den Dampfdruck der Flüssigkeit aus, zu unmöglichen Folgerungen bezüglich der Dichte der Flüssigkeit führt. Es würde sich z. B. ergeben, dass wenn Eis und Wasser gleichzeitig mit Wasserdampf im Gleichgewicht sind, sie auch beide gleiche Dichte haben müssten, was bekanntlich nicht der Fall ist.

16. **Schlussfolgerungen bezüglich der Potentiale fester und flüssiger Körper.** Da man die Potentiale vollkommener Gase durch Grössen darstellen kann, die der unmittelbaren Messung zugänglich sind, so hat man darin ein Mittel, um auch für flüssige und feste Körper die Potentiale solcher Bestandteile zu bestimmen, die in Gasgestalt bestehen können. Denn kann man einen Zustand herstellen, in welchem der flüssige oder feste Körper mit seinem Gase im Gleichgewicht ist, so hat der gemeinsame Bestandteil in beiden Zuständen dasselbe Potential, und dieses ist daher der Messung zugänglich.

Folgt beispielsweise ein Gas in Berührung mit einer Flüssigkeit dem Henryschen Absorptionsgesetze, so gilt die Beziehung

$$\frac{m_1^{(L)}}{v^{(L)}} = A\,\frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}},$$

wo A, die Löslichkeit, eine Funktion der Temperatur ist. Die Indices (L) beziehen sich auf die Flüssigkeit, (G) auf das Gas. Das Potential eines Gases hat die Form

$$\mu_1 = B + C \ln \frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}},$$

wo B und C Temperaturfunktionen sind. Daher ist auch für die Lösung das Potential des gelösten Gases

$$\mu_1 = B + C \ln \frac{m_1^{(L)}}{A\,v^{(L)}}.$$

„Man wird bemerken, dass abgesehen von Unterschieden in der Bezeichnung, diese Gleichung in der Form mit der Gleichung auf S. 130 äquivalent ist, welche durch Betrachtungen a priori über die wahrscheinliche Beziehung zwischen der Menge eines kleinen Bestandteiles und seinem Potential abgeleitet worden ist. . . . Bezüglich dieser Gleichung (und der entsprechenden auf ein Gemenge mehrerer Gase bezüglichen) können wir bemerken, dass sie . . . als giltig für ideale Gase und Gasgemische erwiesen sind, und zwar nicht nur für Bestandteile, die nur einen kleinen

Anteil des Gemenges ausmachen, sondern ohne diese Einschränkung, und auch nicht bloss angenähert, sondern absolut. Es ist bemerkenswert, dass in diesem Falle die Grössen A und C Funktionen der Temperatur allein, und sogar unabhängig von der Natur der Gasmasse sind, ausgenommen den besonderen Bestandteil, auf den sie sich beziehen. Da alle gasförmigen Körper nach der allgemeinen Annahme sich den Gesetzen der idealen Gase bei genügender Verdünnung annähern, so können wir diese Gleichungen als annähernd giltig für alle Gase ansehen, deren Dichte hinreichend klein ist. Ist die Dichte der Gasmasse sehr gross, die Partialdichte des fraglichen Bestandteils aber sehr klein, so werden die Gleichungen wahrscheinlich giltig bleiben, nur werden die Werte von A und C nicht mehr ganz unabhängig vom Druck oder von der Zusammensetzung der Masse bezüglich ihrer Hauptbestandteile sein. Ebenso werden diese Gleichungen, wie wir oben gesehen haben, auf die Potentiale von solchen Stoffen in flüssigen Körpern anwendbar sein, deren Dichte in der Flüssigkeit sehr klein ist, wenn nur diese Bestandteile im gasförmigen Zustande bestehen können und dem Henryschen Gesetz folgen. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass das durch diese Gleichungen ausgedrückte Gesetz eine sehr ausgedehnte Anwendung hat."

Noch deutlicher, als früher (S. 130) ist hier der Grundgedanke der modernen Lösungstheorie ausgesprochen, indem auch die früher vermisste stöchiometrische Beziehung der Konstanten durch die Heranziehung des Henryschen Gesetzes gegeben ist. Allerdings hat sich Gibbs mit den obigen Hindeutungen begnügt, und es ist schwer zu sagen, wie lange diese noch latent gelegen hätten, wenn nicht van't Hoff auf seinem eigenen Wege diese Ergebnisse gefunden und zur Geltung gebracht hätte.

Es schliessen sich hieran Betrachtungen über den Vorgang der Vermischung zweier Gase, aus denen sich, wie schon früher Lord Rayleigh gefunden hat, ergiebt, dass die Entropie zunimmt, obwohl keine (sichtbaren) Wärmevorgänge erfolgen. Diese Zunahme ist von der Natur der Gase ganz unabhängig (vorausgesetzt, dass sie nicht chemisch auf einander wirken) und beträgt beispielsweise in dem Falle, dass zwei gleiche Volume mit einander vermischt werden, $\frac{pv}{t} \ln 2$, wo v das schliessliche oder gesamte Volum ist. Dies gilt indessen nur für den Fall, dass zwei verschiedene Gase vermischt werden; sind beide Anteile [illegible] Natur, so ist die Änderung der Entropie Null.

[illegible] Änderung der Entropie ist die andere [illegible] durch den Vermischungsprozess

Arbeit bei konstanter Temperatur gewinnen kann, und dass umgekehrt Arbeit dazu gehört, die Trennung zu bewirken. In dieser Überlegung liegt gleichzeitig die Aufklärung des Umstandes, in dem Gibbs eine besondere Schwierigkeit empfindet, dass man sich zwischen dem Falle zweier gleicher Gase und zweier verschiedener einen beliebig kleinen Übergang denken kann, während dessen die Entropieänderung vom Werte Null plötzlich auf einen endlichen Wert springen sollte. Haben z. B. die beiden Gase das gleiche Molekulargewicht[1]), so besitzen im Sinne der kinetischen Hypothese die einzelnen Molekeln ganz dieselben dynamischen Eigenschaften, und in mechanischer Beziehung würde man den Vermischungsvorgang zweier Volume Stickstoff nicht von dem eines Volums Äthylen und eines Volums Stickstoff unterscheiden können. Demgemäss ist auch kein mechanisches Mittel denkbar, um die Scheidung der beiden Arten Molekeln auszuführen. Dass die Scheidung doch möglich ist, beruht auf dem Umstande, dass chemische Verschiedenheiten vorhanden sind, d. h. dass man durch passende Reagentien das eine Gas aus dem Gemenge entfernen kann, ohne das andere zu beeinflussen. Eine solche Abscheidung aus dem Gemische würde aber mehr Arbeit erfordern, als die aus dem unvermischten Zustande, entsprechend dem Zuwachs der Entropie durch das Mischen. Umgekehrt beruht alle Möglichkeit, durch den Mischungsvorgang Arbeit zu gewinnen, auf dem Vorhandensein von Stoffen, welche solche verschiedene Wirkung auf die im übrigen ähnlichen Gase ausüben; sind solche Stoffe nicht vorhanden, so fällt einerseits diese Möglichkeit fort, andererseits aber auch die Möglichkeit, die Gase von einander zu unterscheiden, d. h. die Gase werden für identisch erklärt werden müssen.

Die allgemeinen Formeln für die Entropieänderung bei der Vermischung beliebig vieler Gase in beliebigen Verhältnissen finden sich am Schlusse des Abschnittes von Gibbs mitgeteilt.

17. **Die Phasen zerstreuter Energie eines idealen Gasgemisches, dessen Bestandteile in chemischer Wechselwirkung stehen.** Das für unseren Gegenstand unmittelbar wichtigste Kapitel seines Werkes hat Gibbs unter dem obenstehenden Titel gebracht. Als eine Phase zerstreuter Energie hatte er bereits früher eine solche Phase definiert, welche weniger Energie besitzt, als irgend eine andere Phase bei gleichem Volum und gleicher Entropie. Mit Bezug auf die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts und der Beständigkeit (S. 115) bedeutet dies eine

[1]) Dies ist unter anderem bei den Gasen Stickstoffoxydul und Kohlendioxyd sehr nahe der Fall, ebenso bei Stickstoff und Äthylen.

Phase, die auf keine Weise freiwillig in eine andere übergehen kann, also eine absolut beständige Phase. Haben wir ein Gemenge verschiedener Stoffe, die sich ohne passive Widerstände in einander umsetzen können, so wird die Phase zerstreuter Energie immer den Zustand darstellen, in welchem das Gebilde zur Ruhe kommt.

Es sei nun ein Gasgemenge gegeben, welches aus drei Bestandteilen besteht, von denen der eine aus den beiden anderen chemisch gebildet wird. Zwischen den drei Mengen G_1, G_2 und G_3 wird dann eine Beziehung bestehen

$$G_3 = \lambda_1 G_1 + \lambda_2 G_2,$$

wo λ_1 und λ_2 echte Brüche sind, welche sich zu Eins ergänzen, indem diese Mengen der Bestandteile G_1 und G_2 erforderlich sind, um die Einheit der Verbindung zu bilden. Die Hauptgleichung ergiebt für die oben bezeichneten Bedingungen bezüglich des Volums und der Entropie

$$d\varepsilon = \mu_1 d m_1 + \mu_2 d m_2 + \mu_3 d m_3$$

und nach der Kennzeichnung der Stabilität muss die Energie für die betrachtete Phase zerstreuter Energie ein Minimum sein, d. h. $d\varepsilon \geqq 0$. Die Mengen $d m_1$, $d m_2$ und $d m_3$ sind proportional λ_1, λ_2 und -1, und daher ist auch

$$\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 = \mu_3.$$

Werden in diese Gleichung die Werte für die Potentiale der drei Gase gesetzt, so erlangt man nach der Zusammenziehung der Konstanten den folgenden Ausdruck

$$\ln \frac{m_1^{\beta_1} m_2^{\beta_2}}{m_3 v^{\beta_1 + \beta_2 - 1}} = \frac{A}{a_3} + \frac{B}{a_3} \ln t - \frac{C}{a_3 t},$$

in welchem die Grössen a die auf die Masseneinheit bezogenen Gaskonstanten und die Grössen β durch die Beziehung $\beta = \frac{\lambda a}{a_3}$ definiert sind; A, B und C sind Konstanten, von denen B und C besonders einfache Bedeutung haben: B ist der Unterschied der Wärmekapazitäten der Bestandteile und der aus ihnen entstehenden Verbindung, also bei vollkommenen Gasen gewöhnlich gleich Null, und C ist die Reaktionswärme bei konstantem Volum.

Die Gleichung sieht in der von Gibbs gegebenen Gestalt unübersichtlicher aus, als in der gebräuchlicheren von Horstmann (mit der sie identisch ist); es rührt dies daher, dass Gibbs von dem stöchiometrischen Gesetz der rationalen Volumverhältnisse bei Gasen keinen Gebrauch macht. Die Schlüsse, die Gibbs aus seiner Gleichung zieht, sind äusserst wichtig.

Ist zunächst $\beta_1 + \beta_2 \gtrless 1$, d. h. verbinden sich die Gase unter Volumveränderung, so ist für alle zusammengehörigen Werte der Mengenanteile m_1, m_2 und m_3 stets ein Volum möglich, bei welchem das Gemenge im Zustande zerstreuter Energie (d. h. im Gleichgewicht) ist, indem die Gleichung befriedigt ist. Dies wird an einem Gemenge von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf erläutert. „In einem derartigen Zustande sind Vorgänge, wie eine Explosion, oder eine Wasserbildung durch die Einwirkung von Platin nicht möglich. Wird die Masse über dies Volum hinaus ausgedehnt, so würde die einzige Wirkung eines katalytischen Agens in einer Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile bestehen. Dabei ist es allerdings möglich, dass ausser wenn die Menge des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Vergleich zu der des Wassers nicht ausserordentlich klein ist, der Zustand zerstreuter Energie eine solche Verdünnung bedingt, dass diese gänzlich ausserhalb unserer Möglichkeit der experimentellen Prüfung liegt. . . .

„Wenn aber das zusammengesetzte Gas aus seinen Bestandteilen ohne Verdichtung gebildet ist (d. h. wenn $\beta_1 + \beta_2 = 1$), so folgt aus der Gleichung, dass die Beziehung zwischen m_1, m_2 und m_3, welche für eine Phase zerstreuter Energie notwendig ist, durch die Temperatur allein (nicht durch das Volum) bedingt ist.“ Das heisst, das chemische Gleichgewicht muss in einem solchen Falle (z. B. Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoff) unabhängig vom Druck oder vom Volum sein.

Ferner ergiebt sich, dass die unverbunden bleibenden Mengen der Bestandteile bei konstantem Volum dann mit steigender Temperatur zunehmen, wenn die Verbindung bei konstantem Volum von Wärmeentwicklung begleitet ist. Ebenso werden bei konstantem Druck die Mengen der Bestandteile auf Kosten der Verbindung mit der Temperatur zunehmen, wenn die Verbindung bei konstantem Druck unter Wärmeentwicklung erfolgt. Ist $B = 0$, d. h. ändert sich die Wärmekapazität nicht durch den Verbindungsvorgang, so muss für einen unendlich kleinen Wert von t (beim absoluten Nullpunkt) entweder m_1 oder m_2 unendlich klein werden, d. h. die Verbindung oder Zersetzung ist vollständig. Bei unendlich grossem t werden die Werte der m keineswegs Null oder unendlich, sondern bleiben endlich. Dies Ergebnis, welches bedeutet, dass man keineswegs solche chemische Verbindungen durch unbegrenzte Erhöhung der Temperatur in ihre Bestandteile zerlegen kann, steht im grellen Widerspruche mit der allgemein angenommenen Ansicht, dass dies möglich sei. Indessen ist zu bemerken, dass diese Ansicht keineswegs das Ergebnis einer ausgedehnten Erfahrung ist, sondern ihre Entstehung der atomistisch-kinetischen Hypothese verdankt, der zufolge bei steigender Temperatur die

inneren Bewegungen der Atome in der Molekel mehr und mehr zunehmen sollen, bis diese schliesslich notwendig zerfällt. Es ist bereits bemerkt worden, dass die Existenz chemischer Verbindungen, die bei steigender Temperatur beständiger werden, wohl bekannt ist; hierher gehören Cyan, Acetylen und andere Stoffe, welche sich unter Wärmeentwicklung aus ihren Bestandteilen bilden, und wir sehen aus der Gleichung, dass dies ein allgemeines Verhältnis ist, das nur vom Zeichen der Reaktionswärme abhängt.

Soll dagegen der Druck einen bestimmten endlichen Wert haben, so ergiebt sich, dass beim absoluten Nullpunkt gleichfalls die Reaktion vollständig sein muss, dass aber bei unendlich hoher Temperatur nur dann ein endliches Gleichgewicht vorhanden ist, wenn die Verbindung ohne Volumänderung erfolgt; im anderen Falle findet eine ausschliessliche Reaktion statt. Vorausgesetzt ist hier wie früher, dass die Wärmekapazität der Verbindung gleich der Summe der Wärmekapazitäten der Bestandteile ist.

Gibbs geht nun dazu über, die Gleichung auf den Fall beliebig vieler gasförmiger Stoffe zu erweitern. Die allgemeinere Gestalt, die er erhält, ergiebt sich völlig ähnlich der früher erhaltenen, indem im Zähler des Bruches unter dem Logarithmus die Gase auftreten, welche auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehen, und auf der anderen die Gase, die sich als Produkte der Wechselwirkung der erstgenannten bilden; die Molekularkoeffizienten erscheinen dabei als Potenzexponenten und der Nenner a_3 der Gleichung auf S. 137 fällt fort. Die Konstanten B und C behalten ihre frühere, nur sachgemäss erweiterte Bedeutung. Da wir später die gleichen Ausdrücke in etwas bequemerer Gestalt ableiten werden, so soll hier die Wiedergabe unterbleiben. Auch hier betont Gibbs, dass die Gegenwart reaktionsfremder Gase keinen Einfluss auf das Gleichgewicht übt.

Auch werden die verhältnissmässig einfachen, für zwei Gase allein giltigen speziellen Formeln hingeschrieben, die sich aus den allgemeinen ergeben; bezüglich dieser soll hier gleichfalls auf die späteren Teile dieses Werkes verwiesen werden.

Gibbs schliesst dieses Kapitel mit der Erörterung des Falles ab, in welchem das Gasgemisch umwandelbare Bestandteile enthält, d. h. solche Bestandteile, die sich ohne Dazutreten eines anderen Stoffes in einander verwandeln können. Es ist dies beispielsweise bei der Umwandlung der beiden Arten des Stickstoffhyperoxyds, die wir mit den Formeln NO^2 und N^2O^4 bezeichnen, der Fall. Die zugehörigen Gleichungen fallen vollkommen ähnlich den bereits erwähnten aus; die

wesentlichste Bedeutung dieser Darlegung liegt darin, dass Gibbs hier den einzigen Fall vorfand, in welchem er seine Theorie an der Erfahrung prüfen konnte. Denn über die Dichten dieses Stoffes in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur lagen bereits Versuche von Deville und Troost, sowie Playfair und Wanklyn vor. Die geschichtlich interessante Tabelle, die den Vergleich der Beobachtung mit der Rechnung giebt, lasse ich in abgekürzter Gestalt folgen.

t	p	D ber.	D beob.	Diff.
26·7	1	2·676	2·65	— 0·026
35·4	1	2·524	2·53	+ 0·006
39·8	1	2·443	2·46	+ 0·017
49·6	1	2·256	2·27	+ 0·014
60·2	1	2·067	2·08	+ 0·013
70·0	1	1·920	1·92	0·000
80·6	1	1·801	1·80	— 0·001
90·0	1	1·728	1·72	— 0·008
100·1	1	1·676	1·68	+ 0·004
111·3	1	1·641	1·65	+ 0·009
121·5	1	1·622	1·62	— 0·002
135·0	1	1·607	1·60	— 0·007
154·0	1	1·597	1·58	— 0·017
183·2	1	1·592	1·57	— 0·022

Die vorstehenden Werte sind alle von Deville und Troost bestimmt; sie stimmen mit der Berechnung so gut, als man nur erwarten kann. Die ausserdem erwähnten Versuche von Playfair und Wanklyn sind etwas verwickelter zu berechnen, da sie bei Gegenwart von Stickstoff angestellt worden sind. Nun hatte allerdings Gibbs darauf hingewiesen, dass die Gegenwart eines indifferenten Gases keinen Einfluss auf seine Gleichungen ausübt, wenn man nur den Teildruck der chemisch wirksamen Gase allein in Rechnung zieht; indessen übt diese Gegenwart allerdings einen grossen Einfluss auf die Genauigkeit der Beobachtung aus, dass durch den Abzug der auf die Beimischung bezüglichen Grössen von den gemessenen Werten des Druckes und der Dichte die Versuchsfehler sich in zuweilen sehr beträchtlichem Masse auf das Schlussergebnis häufen und dessen Wert sehr zweifelhaft machen können; solche Fälle lagen aber hier mehrfach vor und es soll auf sie und die Kritik der vorhandenen Fehlergrenzen nicht eingegangen werden. In einer späteren Veröffentlichung[1]) hat Gibbs diesen Fall und einige andere inzwischen beobachtete noch eingehender erörtert.

18. **Feste Körper.** Der nun folgende Teil der Untersuchung be-

[1]) Sillimans American Journ. of Science. 18, 1879.

zieht sich auf das Verhalten fester Körper, welche irgend welchem Zwang unterliegen, durch den ihre Gestalt verändert wird. Das wesentliche Ergebnis ist, dass ein derart in Anspruch genommener Körper nicht mit einer und derselben Flüssigkeit im Gleichgewicht sein kann; vielmehr würde die Flüssigkeit für die zu den verschiedenen Hauptspannungsrichtungen normalen Ebenen entweder verschiedene Zusammensetzung oder verschiedenen Druck haben müssen, wenn sie den festen Körper unverändert lassen soll. Daraus folgt weiter, dass wenn man einen irgendwie gezwängten Körper in seine gesättigte Lösung einsenkt, diese Lösung an einigen Stellen übersättigt, an anderen ungesättigt in Bezug auf den dort vorhandenen Zustand des Körpers sein wird; dieser wird sich daher an einigen Stellen auflösen, an anderen abscheiden, bis schliesslich alle Zwangszustände an der Oberfläche verschwunden sind.

19. **Oberflächenspannung.** Weiter widmet Gibbs einen sehr ausgedehnten Teil seiner Arbeit den an den Unstetigkeitsflächen auftretenden Erscheinungen, und gelangt so zu einer Theorie der Kapillarität. Der Grundgedanke ist hier, dass in Gebilden, die aus heterogenen Teilen bestehen, eine Energiegrösse vorkommt, welche der Grösse der Berührungsfläche zwischen den heterogenen Phasen proportional ist: die Oberflächenenergie. In der Schicht, die der Träger dieser Energie ist, und die man zwar als sehr dünn, aber doch keineswegs als unendlich dünn ansehen muss, befindet sich die Materie in einem anderen Zustande, als in den homogenen Teilen der Phase. Da aber auch für diese Schicht die Gleichheit der Temperatur und des Potentials gelten muss, so ergiebt sich, dass zur Erfüllung der letzteren Bedingung die Konzentration der einzelnen vorhandenen Stoffe in der Grenzschicht im allgemeinen eine andere sein wird, als in den homogenen Phasen. Denn man darf keineswegs annehmen, dass in diesem Zustande die Gleichheit des Potentials bei der gleichen (relativen oder absoluten) Konzentration eintreten wird, wie in den angrenzenden Phasen, ebensowenig, wie dies beispielsweise für das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf der Fall ist.

Die Berücksichtigung der Trennungsfläche ergiebt für die Hauptgleichung der hier befindlichen Stoffe ein Glied von der Gestalt $\sigma\, ds$ mehr, als in der früheren, ohne Rücksicht auf die Oberflächenenergie aufgestellte Gleichung. Hierin bedeutet σ die Oberflächenspannung und ds die Änderung der Trennungsfläche. Für das Gleichgewicht ergiebt sich durch einfache Betrachtungen die Gleichung

$$\sigma \delta s - p' \delta v' - p'' \delta v'' = 0,$$

wo die Drucke und Volume p und v sich auf die beiden flüssigen Massen beziehen.

„Diese Gleichung hat offenbar dieselbe Gestalt, als wenn eine Membran ohne Starrheit und mit der allseitig gleichen Spannung σ an der Teilungsfläche existierte. Es kann somit die besondere Lage, welche wir für diese Fläche gewählt haben, die Spannungsfläche und σ die Oberflächenspannung heissen. Bewegen sich alle Teile der Spannungsfläche gleichförmig um die normale Entfernung δN, so haben wir

$$\delta s = (c_1 + c_2)\, s\, \delta N, \quad \delta v' = s\, \delta N, \quad \delta v'' = - s\, \delta N,$$

woraus

$$\sigma (c_1 + c_2) = p' - p'',$$

wo die Krümmungen c_1 und c_2 (die Reziproken der Hauptkrümmungsradien) positiv gerechnet sind, wenn ihre Mittelpunkte auf der Seite liegen, auf welche sich p' bezieht. Dies ist die Bedingung, welche statt der Gleichheit des Druckes (S. 117) für heterogene flüssige, mit einander in Berührung stehende Massen eintritt, wenn wir den Einfluss der Unstetigkeitsflächen berücksichtigen.“

Diese Gleichung, welche besagt, dass durch die Oberflächenspannung zwischen den heterogenen Phasen ein Druck entsteht, der dieser und der Krümmung proportional ist, enthält das bekannte Grundgesetz der Kapillaritätserscheinungen.

Eine hierauf folgende Untersuchung über die experimentelle Bestimmung der Fundamentalgleichungen für Unstetigkeitsflächen erörtert die Möglichkeit, die massgebenden Grössen dieser Form der Energie aus Messungen zugänglicher Grössen abzuleiten. Im allgemeinen erscheint diese Aufgabe als kaum angreifbar; indessen bringt eine Anmerkung eine Andeutung für solche Versuche. Bei ebener (oder wenig gekrümmter) Fläche und konstanter Temperatur gilt für ein System, wie z. B. Quecksilber und Wasserdampf die Beziehung

$$\Gamma = \frac{dm}{ds} = - \frac{d\sigma}{d\mu},$$

wo dm die auf der Fläche ds befindliche Wassermenge, also Γ die Dichte des Wassers pro Flächeneinheit, $d\sigma / d\mu$ die Änderung der Oberflächenspannung σ des Quecksilbers mit dem Potential μ des Wasserdampfes ist. Letzteres kann man unter Voraussetzung der Gasgesetze aus der Beziehung $dp = \gamma d\mu$ bestimmen, wo γ die Dichte des Wasserdampfes, dm/dv, ist[1]). Durch Einsetzen in die obige Gleichung folgt

[1]) Diese Gleichung, sowie die vorige, ergiebt sich unmittelbar durch die Anwendung des Prinzips der virtuellen Energieänderungen auf das Gleichgewicht

$$\Gamma = -\gamma \cdot \frac{d\sigma}{dp},$$

h. aus der Beobachtung der Veränderung, die die Oberflächenspannung des Quecksilbers in Berührung mit Wasserdampf durch die Änderung des Druckes erleidet, lässt sich die Oberflächendichte des an der Grenzfläche kondensierten Wassers bestimmen. Es ist, beiläufig bemerkt, mit grösster Sicherheit zu erwarten, dass man auch auf diesem Wege die sogenannten molekularen Dimensionen wiederfinden wird, denn diese sind in der Mehrzahl der Fälle nichts anderes, als die Dimensionen, innerhalb deren der von der Oberfläche abhängige Teil der gesamten Energie den anderen Formen derselben gegenüber so gross wird, dass er nicht vernachlässigt werden kann.

Neben diesen unmittelbar anschaulichen Erörterungen finden sich in diesem Teile der Abhandlung noch sehr schwierige Untersuchungen, die sich auf die genaue Definition der Lage beziehen, welche man der mathematischen Trennungsfläche zu geben hat, um auf sie die der Fläche angehörigen Energie-, Entropie- u. s. w.- Grössen zu beziehen. Wie Gibbs selbst bemerkt, sind diese Erörterungen ohne Einfluss auf die Bestimmung der Oberflächenenergie und der Oberflächenspannung, und ebenso ohne Einfluss auf alle Fragen, die sich auf die Gestalt der Fläche beziehen. Es sind mit anderen Worten wesentlich Schwierigkeiten, die sich nicht auf messbare, sondern auf willkürlich definierte Grössen beziehen, und wir können daher von ihrer Betrachtung absehen.

Über die Stabilität der Unstetigkeitsflächen erhält Gibbs nach einer gleichfalls sehr sorgsamen Untersuchung das Ergebnis, dass die Bedingung der Gleichheit der Temperatur und der Potentiale in den sich berührenden Phasen erfüllt sein muss. Ferner ergiebt sich, „dass in einem stabilen Gebilde jede Spannungsfläche eine kleinste Fläche für konstante Werte der Volume, welche sie teilt, sein muss, wenn die anderen Begrenzungsflächen dieser Volume, sowie der Umfang der Spannungsfläche als fest angesehen werden“. Wird weiter bestimmt, dass während der Änderung die Temperatur und die Potentiale konstant sein sollen (was bei Vorgängen, die sich auf Flüssigkeitsmengen, nicht auf Häutchen beziehen, als erfüllt angesehen werden kann), so erhalten wir den Satz: „Die Summe der Produkte der Volume der Massen mit ihren Drucken, vermindert um die Summe der Produkte der Flächengrössen der Unstetigkeitsflächen mit ihren Spannungen, muss ein Maximum sein.“

---

zwischen chemischer und Oberflächenenergie; die Faktoren der letzteren sind bekanntlich Oberflächen*spannung und Flächengrösse*.

Gibbs legt alsbald dar, wie diese Bedingung allgemein ausreichend ist, da man auch kleine Massen durch gedachte Verbindung mit beliebig grossen Massen derselben Art mittelst enger Röhren ohne Unstetigkeitsflächen auf den geforderten Zustand bringen kann.

Indem wir einige Paragraphen mehr abstrakten Inhaltes übergehen, die sich auf die Möglichkeit der Bildung einer neuen Phase innerhalb einer homogenen Flüssigkeit und einer dritten Phase an der Berührungsfläche zweier vorhandenen beziehen, sowie einen Abschnitt über die rechnerische Ersetzung der in den Gleichungen vorkommenden Potentiale durch Druckgrössen, gelangen wir wieder zu einem wichtigen Kapitel, den thermischen und mechanischen Beziehungen für die Vergrösserung einer Unstetigkeitsfläche. Ist nur ein einziger Bestandteil vorhanden, so muss bei isothermer Ausdehnung der Fläche um die Einheit eine Wärmemenge zugeführt werden, die Q genannt werden soll; dementsprechend nimmt dabei die Entropie um den Betrag Q/t zu und Gibbs leitet auf Grund eines früheren Ausdruckes die Beziehung ab[1])

$$Q = -t \cdot \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{d\sigma}{d\ln t},$$

welche die Wärmetönung Q in Beziehung bringt mit der Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur. Die Voraussetzung ist dabei, dass die Menge von Flüssigkeit und Dampf dieselbe bleibt, oder, was praktisch dasselbe ist, dass das Gesamtvolum sich nicht ändert.

Einen ganz analogen Ausdruck erhält man, wenn die Flächenvergrösserung bei konstantem Druck ohne Wärmezufuhr oder adiabatisch vorgenommen werden soll. Dabei muss die zur Ausdehnung erforderliche Wärme durch Kondensation von Dampf beschafft werden, und die dazu erforderliche Arbeit W ergiebt sich zu

$$W = -p \cdot \frac{d\sigma}{dp} = -\frac{d\sigma}{d\ln p},$$

während die Arbeit zur blossen Oberflächenvergrösserung für die Flächeneinheit natürlich gleich dem numerischen Werte der Oberflächenspannung σ ist.

Für den Fall zweier Stoffe werden Gleichungen erhalten, die formell mit den oben gegebenen übereinstimmen, in der Bedeutung der vorkommenden Differentialquotienten dagegen abweichen. In dem ersten Falle genügt die Bedingung, dass der Druck und die Temperatur kon-

[1]) Auch diese Gleichung ergiebt sich unmittelbar aus der Anwendung des Prinzips der virtuellen Energieänderungen.

stant bleiben sollen, noch nicht, um die Wärmemenge Q zu bestimmen; es musste dazu auch noch die Gleichheit der Volume verlangt werden. Im Falle zweier Stoffe braucht diese letztere Bedingung nicht gestellt zu werden, da durch die Bedingung konstant bleibenden Druckes (und Temperatur) der Vorgang bereits eindeutig bestimmt ist.

Ebenso, wie sich bei der Vergrösserung einer Grenzfläche zwischen Phasen aus zwei Bestandteilen die Temperatur und der Druck bei schneller (adiabatischer) Ausdehnung ändern muss, so wird sich auch die Oberflächenspannung selbst ändern, indem ihre Zusammensetzung nicht sofort die sein wird, welche sich bei unendlich langsamer Ausdehnung herstellt. Es rührt dies daher, dass im allgemeinen die Zusammensetzung in der Grenzschicht eine andere sein muss, als in den beiden angrenzenden Phasen, und sich bei schneller Ausdehnung daher nicht alsbald in der richtigen Zusammensetzung herstellen kann. Ist die Zusammensetzung der Grenzschicht nicht sehr von der der Phasen verschieden, so wird ein solcher Ausgleich nur unmerkliche Zeit beanspruchen; dagegen wird die frisch gebildete Fläche eine sehr abweichende (und zwar grössere) Spannung haben können, wenn einer der vorhandenen Stoffe wesentlich in der Oberfläche konzentriert ist. Dies ist beispielsweise bei den „Verunreinigungen" der gewöhnlichen Wasseroberflächen der Fall, und eine schnelle und möglichst ausgiebige Vergrösserung der Oberfläche wird daher die Einflüsse solcher Verunreinigungen aufzuheben geeignet sein.

Ganz ähnliche Verhältnisse gelten für Phasen aus drei oder mehr Stoffen. Auch hier sind alle möglichen Geschwindigkeiten des Ausgleiches „adiabatischer" Ausdehnungen möglich.

Zum Schlusse dieses Teiles wird bewiesen, dass die Gegenwart einer Spur eines Stoffes mit grösserer Oberflächenspannung, als der Hauptbestandteil niemals eine erhebliche Vergrösserung der Oberflächenspannung bewirken kann, dagegen sehr wohl die Anwesenheit einer Spur eines Stoffes mit kleiner Spannung eine Verkleinerung. Ein solcher Stoff wird stets die Neigung haben, in die Oberfläche zu gehen, und dort seine Spannung zur Geltung zu bringen. —

Der Fall, dass sich zwischen zwei Phasen eine Schicht befindet, die für einen Bestandteil (oder mehrere) nicht durchlässig ist, erledigt sich sehr einfach durch die Bemerkung, dass alsdann für diesen Bestandteil die Bedingung gleichen Potentials in den durch eine solche Schicht getrennten Phasen nicht erfüllt zu sein braucht. Die Potentiale auf den beiden Seiten der Schicht müssen daher als unabhängige Grössen behandelt werden.

Auf Grund der bisherigen Betrachtungen gelangt Gibbs nun dazu, die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für heterogene Gebilde aufzustellen, bei denen die Wirkung der Schwere und der Oberflächenspannung berücksichtigt sind. Auf die Wiedergabe dieser Untersuchungen soll nicht eingegangen werden; ebensowenig auf die Erörterungen über die Möglichkeit der Bildung neuer Unstetigkeitsflächen oder neuer Phasen an den Stellen des Zusammentreffens mehrerer vorhandener Unstetigkeitsflächen. Ebenso sollen die Betrachtungen über das Verhalten von Flüssigkeitshäuten nur kurz erwähnt werden. Das wesentliche hierbei ist, dass eine Haut aus einer Flüssigkeit mit geringer Menge eines Bestandteils, der vorwiegend in der Oberfläche sich befindet, die Erscheinung der Elastizität zeigen muss. Das heisst, die Spannung wird nicht von der Grösse der Fläche unabhängig sein, wie die einer Flüssigkeitsmasse, sondern sie wird mit steigender Fläche zunehmen. Es rührt dies daher, dass die Menge des in der Flüssigkeit befindlichen „aktiven" Bestandteils nicht mehr praktisch unendlich gross ist im Verhältnis zu den Überschüssen, die zur Bildung neuer Oberfläche verbraucht werden. Dadurch wird die Gesamtflüssigkeit ärmer an diesem aktiven Bestandteil, und daher auch die Oberfläche, was notwendig eine Steigerung der Spannung zur Folge haben muss.

20. **Unstetigkeitsflächen zwischen festen und flüssigen Körpern.** An der Grenzfläche eines festen und eines flüssigen Körpers finden ähnliche Vorgänge statt, wie an den bisher allein betrachteten Grenzflächen flüssiger und gasförmiger Stoffe, denn es wird auch hier zur Bildung einer gegebenen Oberfläche eine Energieänderung stattfinden müssen, die der Grösse dieser Oberfläche und einer Grösse σ proportional sein wird, die der Oberflächenspannung analog ist. Ganz gleich darf diese Grösse mit der früher betrachteten nicht angesehen werden; jene kann der bei der Dehnung der Fläche um die Einheit zu leistenden Arbeit numerisch gleich gesetzt werden, während sich hier die Arbeit nur auf die Bildung dieser Fläche beziehen kann, da der Begriff der Dehnung wegfallen muss.

Bei der Anwendung dieser Betrachtungen auf das Gleichgewicht isotroper Körper mit einer lösenden Flüssigkeit ergiebt sich nichts neues. Anders verhalten sich Krystalle. Hier muss man annehmen, dass die Grösse σ eine unstetige Funktion der Richtung der Fläche ist, dergestalt, dass sie bei bestimmten Lagen der Fläche eine Anzahl scharfer Minima besitzt. Die Untersuchung des Gleichgewichts eines Krystalls mit einer gesättigten Lösung führt dazu, dass für jede Fläche des Krystalls der Differentialquotient

$$\frac{d\Sigma(\sigma s)}{dv}$$

den gleichen Wert haben muss. Dabei ist dv die Volumänderung des Krystalls bei der Verschiebung einer Fläche parallel sich selbst, während die übrigen unverändert bleiben. Für konstantes Volum hat daher die Änderung der Oberflächenenergie $d\Sigma(\sigma s)$ den Wert Null, oder diese selbst ist ein Minimum[1]).

Die Untersuchung des Einflusses der Schwere auf das Gleichgewicht führt zu dem einfachen Ergebnis, dass die Tendenz zu wachsen in den oberen Schichten der Lösung grösser ist, als in den unteren, wenn das Wachsen des Krystalls Ausdehnung bedingt, und umgekehrt.

Ferner wird der sehr bemerkenswerte Satz abgeleitet, dass die Auflösung eines kleinen Krystalls in einer grossen Menge einer mit ihm im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeit keine Volumänderung bewirkt, wenn der Druck konstant bleibt und keine Wärme zu- oder abgeführt wird. Das heisst, die Temperaturänderung bei der Auflösung in der (nahezu) gesättigten Lösung kompensiert gerade die Volumänderung bei dem Übergange des Krystalls in den gelösten Zustand; findet die Lösung also unter Volumverminderung statt, so muss eine Erwärmung eintreten, und umgekehrt.

Den Schluss des Kapitels bildet die Darlegung einer anderen Art der Betrachtung, welche in einfacherer Gestalt zu den gleichen Ergebnissen führt.

21. **Theorie der Voltaschen Ketten.** Als letzten Teil der grossen Arbeit finden wir das Kapitel: Abänderung der Gleichgewichtsbedingungen durch elektromotorische Kraft. Theorie eines

---

[1]) Diese Theorie, die später auch von Curie (I, 939) entwickelt worden ist, scheint im Stande zu sein, in genügender Weise Rechenschaft von dem grossen Einflusse zu geben, welchen sogenannte indifferente Zusätze so häufig auf den Habitus eines Krystalls haben. Da die Oberflächenspannungen der verschiedenen Flächen in Berührung mit der gesättigten Lösung im allgemeinen verschieden sind, so sind auch die Änderungen, welche diese Spannungen durch Veränderung der Lösung erfahren, im allgemeinen als verschieden und keineswegs dem ursprünglichen Werte proportional anzusehen. Daraus folgt aber mit Notwendigkeit eine relative Änderung der Flächenausdehnung, d. h. eine Änderung des Habitus. Man wird daraus weiter folgern können, dass Stoffe, welche die Entstehung bestimmter Flächen begünstigen, sich vorwiegend an solchen Flächen verdichten, und umgekehrt. Eine experimentelle Prüfung dieser Folgerung wäre nicht ganz leicht, [illegible] nicht ausserhalb des Bereiches der Möglichkeit zu liegen. (Eine [illegible] freilich die Hauptfrage noch unentschieden lässt, [illegible] Kryst. 26, 529. 1896, veröffentlicht worden.

vollkommenen elektrochemischen Apparats. In diesem Kapitel finden sich die Grundlagen für die allgemeine energetische Behandlung der Voltaschen Ketten gelegt, wie sie früher (II, 1, 808) ausführlich auf Grund der inzwischen erweiterten Anschauungen entwickelt worden ist. Gibbs fasst sein Ergebnis folgendermassen zusammen: „Wenn alle Bedingungen des Gleichgewichts einer galvanischen oder elektrolytischen Zelle erfüllt sind, so ist die elektromotorische Kraft gleich dem Unterschiede der Werte des Potentials für jedes Ion oder scheinbare Ion an der Oberfläche der Elektroden, multipliziert mit dem elektrochemischen Äquivalent dieses Ions, indem das grössere Potential eines Anions an derselben Elektrode sich befindet, wo das grössere elektrische Potential ist; das Umgekehrte gilt für das Kation."

Während die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Theorie der Voltaschen Ketten hier nicht Gegenstand der Erörterung sein kann, muss auf seine Bedeutung für die Theorie der chemischen Verwandtschaft hingewiesen werden. Der Satz sagt nicht weniger, als dass das chemische Potential für elektrochemisch äquivalente Mengen der an den Elektroden auftretenden oder verschwindenden Stoffe durch ihr elektrisches Potential daselbst gemessen werden kann. Es ist mit anderen Worten die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren Kette das Mass für die chemische Affinität des in der Kette beim Stromdurchgang stattfindenden Prozesses.

Eine weitere Anwendung macht Gibbs von seiner Gleichung auf die Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen (II, 1, 922). Endlich legt er ausführlich dar, dass die Theorie der elektrochemischen Ketten von Thomson (II, 1, 554), wonach die elektromotorische Kraft einfach der Wärmetönung proportional sein soll, sowohl mit den thermodynamischen Schlussfolgerungen, wie auch mit einer Anzahl Erfahrungen im Widerspruch steht. Diese Darlegungen enthalten einen grossen Teil dessen, was später von Helmholtz (II, 1, 556) entwickelt worden ist; bei den ungünstigen Bedingungen für das Bekanntwerden der vorliegenden Arbeit (S. 114) haben indessen diese Darlegungen keinen Einfluss auf die nächste Entwicklung der Angelegenheit gewonnen, und wir haben nur nachträglich feststellen können, dass neben so vielem Neuen und Fruchtbaren, was diese unvergleichliche Arbeit enthält, auch die entscheidenden Gedanken und Schlüsse in diesem letzten Gebiete nicht fehlen.

22. **Die freie Energie.** Unabhängig von den älteren Arbeiten von Horstmann und Gibbs hat Hermann von Helmholtz die Frage nach der *Arbeitsfähigkeit* chemischer Vorgänge und ihren allgemeinen thermo-

dynamischen Bedingungen behandelt. Seine Arbeiten nahmen ihren Ausgangspunkt von elektrochemischen Erwägungen, und zwar von dem Widerspruch aus, in welchen er gelangte, als er die von ihm zuerst für richtig gehaltene Äquivalenz zwischen chemischer und elektrischer Energie auf die Erscheinungen der galvanischen Polarisation anzuwenden versuchte. Er unterwarf deshalb einen besonders einfachen Fall der Voltaschen Kette, das Konzentrationselement (II, 1, 824), einer genaueren Untersuchung, indem er auf einem anderen, von jener Voraussetzung unabhängigen Wege dessen elektromotorische Kraft berechnete. In der so erhaltenen Gleichung trat die Wärmetönung des vorhandenen chemischen Vorganges, nämlich der Verdünnung der konzentrierteren Lösung, nicht (oder vielmehr nur als ein sekundäres Glied) auf, und Helmholtz war durch diesen Widerspruch gezwungen, den hier oder dort begangenen Fehler aufzusuchen. Er fand ihn in der Annahme der Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und chemischer Wärmetönung, und musste daher diese aufgeben. Dies führte aber, da die elektrische Energie frei verwandelbar im Gegensatz zur Wärmeenergie ist, zu dem Schlusse, dass auch die anderen Wirkungen der chemischen Verwandtschaft nicht durch die entsprechende Wärmetönung zu messen sind, sondern durch eine passend gebildete andere Energiegrösse. Denn die ältere thermochemische Verwandtschaftslehre, wie sie durch Thomsen begründet und durch Berthelot allgemein durchzuführen versucht wurde, kommt (S. 85) auf den Satz zurück, dass bei jedem chemischen Vorgange, der freiwillig verläuft, die Energie abnehmen (und sich als Wärme entwickeln) müsse. Helmholtz stellt sich die Frage, ob es nicht thatsächlich eine Energiegrösse gebe, von der man eine solche Eigenschaft aussagen kann, und er findet diese Grösse in der freien Energie[1]).

Obwohl es sich später herausgestellt hat, dass dieser Begriff bereits bezüglich gewisser Eigenschaften in einer älteren Arbeit von Massieu angedeutet, und dass er in der Abhandlung von Willard Gibbs (S. 121) vollständig dargelegt und unter der Bezeichnung der Grösse ψ mehrfach benutzt worden ist, hat doch seine Neuentdeckung durch Helmholtz für die Wissenschaft eine wesentliche Rolle gespielt, indem er durch ihn so gekennzeichnet und in seiner Anwendbarkeit vorgeführt worden ist, dass dem Verständnis seiner Tragweite keine Schwierigkeit mehr entgegenstand. Auch wird die unmittelbare Anwendung, welche Helmholtz auf die ihn eben beschäftigende Frage nach der elektromotorischen Kraft Voltascher Ketten machte, in noch eindringlicherer Weise für seine

---

[1]) Math. u. naturw. *Mitt. d. Berl. Akad. 1, 7. 1882.*

Brauchbarkeit gesprochen haben, als es selbst die ungemein klare und anschauliche Ableitung Helmholtzs zu thun vermochte.

Unmittelbare Anwendungen des Begriffes der freien Energie, welche in der Gestalt $F = U - TS$ definiert wird, wo U die gesamte Energie, T die absolute Temperatur und S die Entropie bedeutet, auf rein chemische Aufgaben hat Helmholtz nicht gemacht, sondern nur allgemein bemerkt, dass diese Grösse bei allen Gleichgewichtszuständen eines Systems ein Minimum für solche Veränderungen sein muss, die bei konstanter Temperatur erfolgen. War es daher möglich, diese Funktion für ein chemisches System aufzustellen, so ergab die Bedingung, dass F ein Minimum, dass also der Differentialquotient von F nach einer den Zustand des Systems darstellenden Veränderlichen gleich Null sein soll, die Bedingungsgleichung für das chemische Gleichgewicht.

Es fällt auf den ersten Blick die grosse Analogie auf, welche diese Lösung des Gleichgewichtsproblems mit der von Horstmann (S. 112) gefundenen besitzt. In der That erweist es sich, dass wenn man die entsprechenden Rechnungen ausführt, diese fast völlig übereinstimmend ausfallen. Eine solche Erscheinung wird uns in unserer Geschichte noch mehrfach entgegentreten. Es handelt sich bei allen diesen Prinzipien, die zur thermodynamischen oder richtiger energetischen Lösung des chemischen Gleichgewichtsproblems führen, immer um irgend eine der vielen verschiedenen Formen des zweiten Hauptsatzes, und es ist wesentlich Sache des Geschmackes und der Gewohnheit, welche von diesen Formen man anwenden will.

23. **Ansichten von Lord Rayleigh.** Zu den Forschern, welche die Unrichtigkeit der thermochemischen Affinitätstheorie frühzeitig eingesehen haben, gehört der hervorragende englische Physiker Lord Rayleigh[1]). In einer einigermassen populären Vorlesung über die Zerstreuung (dissipation) der Energie, in welcher er auf die hohe Bedeutung dieser Verhältnisse für die Technik und die Chemie hinwies, führt er aus: „Die chemische Bedeutung der Theorie der Zerstreuung ist sehr gross, hat aber bisher nur geringe Aufmerksamkeit erregt. Eine chemische Umwandlung ist unmöglich, wenn sie das Gegenteil der Zerstreuung der Energie (wofür kein passendes Wort vorhanden ist) verursachen würde; andererseits ist es aber nicht richtig, dass ein Vorgang, welcher Zerstreuung bedingt, notwendig stattfinden muss. Sonst wäre die Existenz explosiver Stoffe, wie Schiesspulver unmöglich. Es ist oft behauptet worden, dass die Wärmeentwicklung das Kriterium für die Möglichkeit einer bestimmten Reaktion ist, doch sind Ausnahmen von dieser Regel

[1]) Royal Institution of Gr. Britain, 5. März 1875.

wohlbekannt. Es genügt, auf die Auflösung eines Salzes in Wasser hinzuweisen. Doch bedingt dieser Vorgang Zerstreuung, und es ist nicht schwierig, nachzuweisen, wie durch ihn Arbeit erlangt werden kann. Das Wasser möge in einem Cylinder unter einem beweglichen Kolben bei ganz konstanter Temperatur gehalten werden; der Kolben werde gehoben bis das Wasser verdampft ist, dann weiter der Druck bis zu dem Betrage vermindert, unter welchem das Salz den Dampf bei der fraglichen Temperatur absorbieren kann. Nachdem Salz und Dampf in Berührung gebracht worden sind, soll der Kolben gesenkt werden, bis alles Salz aufgelöst ist. Bei dieser Operation wird Arbeit gewonnen, da der Druck unter dem Kolben während der Ausdehnung grösser ist, als während der Zusammendrückung. Wird das Salz auf die gewöhnliche Weise gelöst, so wird Energie zerstreut, denn die Gelegenheit, Arbeit auf Kosten von Wärme niederer Temperatur zu thun, ist unbenutzt geblieben und kehrt nicht wieder."

Die weiteren Darlegungen enthalten die Bemerkung, dass die Anwendung dieser Grundsätze auf chemische Vorgänge dadurch sehr erschwert ist, dass diese nicht auf umkehrbare Weise geschehen, und es wird auf die Arbeiten von Debray über Dissociation hingewiesen, welche Fälle der Anwendbarkeit ergeben haben. Ferner wird die Bedeutung hervorgehoben, welche die Dichte der reagirenden Stoffe für das Eintreten und den Verlauf der Reaktionen haben muss.

24. **Van't Hoffs Studien zur chemischen Dynamik.** Obwohl die Arbeit von Willard Gibbs die theoretische Seite der Frage nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts zu einer Stufe bemerkenswerter Vollendung gebracht hatte, liess sich ein Einfluss auf die chemische Forschung zunächst nicht erkennen. Viele von seinen Resultaten wurden später durch andere Forscher selbständig gefunden. Daneben entwickelte sich aber die mit dem Gleichgewichtsproblem in nahem Zusammenhange stehende Lehre von den chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten in einer auch jene Aufgabe fördernden Weise.

Eine systematische Bearbeitung dieses Gebietes hat zuerst van't Hoff in seinem in vieler Hinsicht hervorragenden Buche Études de dynamique chimique[1]) versucht, indem er die möglichen Formen der Geschwindigkeitsgleichung nach der Anzahl der beteiligten Molekeln zu bestimmen unternahm, und für seine theoretischen Ansichten auch die experimentelle Prüfung und Durcharbeitung nicht versäumte.

[1]) Amsterdam 1884. — Eine neue Ausgabe in deutscher Sprache ist soeben (1896) durch E. Cohen besorgt worden.

Das Werk van't Hoffs bringt zunächst, seinem Titel gemäss, Untersuchungen über die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Indem er die bis dahin gebräuchlich gewesene Unterscheidung nach der Zahl der reagierenden Stoffe aufgiebt, und die Berechnung nach der Anzahl der Molekeln einführt, setzt er sich zu den älteren Arbeiten in einen Gegensatz, der nur zum Teil als begründet sich erwiesen hat. Einen wesentlichen Fortschritt aber enthält seine sorgfältige Diskussion, um die Ordnung einer Reaktion auch in solchen Fällen zu ermitteln, wo die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht konstant, oder „Störungen" vorhanden sind. Die eingehende Darstellung dieser Studien wird in dem Kapitel über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erfolgen.

Auf die Frage der chemischen Verwandtschaft leitet dann eine Erörterung über den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit über. Sind k' und k'' die beiden Geschwindigkeitskonstanten für entgegengesetzte Vorgänge, so muss „nach den Prinzipien der Thermodynamik" folgende Beziehung bestehen:

$$\frac{d \ln k'}{dT} - \frac{d \ln k''}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

welche allgemein ist; darin bedeutet ln den natürlichen Logarithmus, q die bei der Umwandlung der Einheit des zweiten Systems in das erste bei konstantem Volum entwickelte Wärmemenge und T die absolute Temperatur.

Diese Gleichung hat in der weiteren Entwicklung der chemischen Energetik eine grosse Rolle gespielt. Zunächst diente sie dazu, einen Anhalt für den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit einer einzelnen Reaktion zu bieten; sie giebt keine vollständige Lösung des Problems, da sie nur einen Ausdruck für die Differenz der beiden Geschwindigkeitslogarithmen liefert, in welcher sich Glieder von gleichem Wert aufgehoben haben können; indessen erweist sich doch die einfachste Annahme, welche dieser Bedingung entspricht,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

als mit den experimentellen Thatsachen recht gut übereinstimmend, ja es ist in mehreren Fällen möglich, die Konstante B gleich Null zu setzen.

Jedenfalls muss, gemäss der ersten Gleichung, die Konstante B für zwei entgegengesetzte Reaktionen den gleichen Wert haben, während die Differenz zwischen beiden A-Werten gleich $\frac{q}{2}$ sein muss.

An diese Gleichung schliesst nun van't Hoff auch seine Erörterungen über das chemische Gleichgewicht, da dieses als das Ergebnis zweier

entgegengesetzter Reaktionen aufgefasst wird, deren Geschwindigkeiten gleich geworden sind. Sind $C_{,}$ und $C_{,,}$ die Konzentrationen der entgegengesetzten Systeme, bei denen Gleichgewicht besteht, $n_{,}$ und $n_{,,}$ die Zahl der beteiligten Molekeln, so gilt die Beziehung

$$\frac{C_{,,}^{n_{,,}}}{C_{,}^{n_{,}}} = \frac{k}{k''} = K,$$

wo K die Gleichgewichtskonstante genannt wird; die obige Gleichung erscheint in der einfacheren Gestalt

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{q}{2 T^2},$$

da $\ln k' - \ln k''$ gleich $\ln \frac{k'}{k''}$ ist. Aus dieser Gleichung geht folgendes hervor (vgl. Horstmann, S. 114).

Ist die Umwandlungswärme gleich Null, so ändert sich K nicht mit der Temperatur, d. h. die Temperatur hat keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht. Dies trifft beispielsweise ziemlich annähernd bei der Esterbildung zu, ebenso beim Gleichgewicht zwischen Salpeter- und Salzsäure, bei Gemengen von entgegengesetzt aktiven Isomeren, zum Teil auch beim Gleichgewicht zwischen Wasser, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Hat dagegen die Reaktionswärme q einen Wert, so verschiebt sich das Gleichgewicht in einem Sinne, welcher von dem Zeichen der Wärmetönung abhängt; nämlich so, dass bei höherer Temperatur die unter Wärmeverbrauch verlaufende Reaktion Übergewicht erhält. An dem Beispiel des Stickstoffhyperoxyds und des Gleichgewichts zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure zeigt van't Hoff nicht nur die qualitative Übereinstimmung seines Gesetzes mit den beobachteten Thatsachen, sondern er vermag sogar aus der gemessenen Verschiebung des Gleichgewichts die entsprechende Wärmetönung in guter Übereinstimmung mit den unmittelbaren Beobachtungen zu berechnen. Dazu dient die integrierte Gleichung

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Die zunächst betrachteten Gleichgewichte sind homogene; ausserdem unterscheidet van't Hoff die heterogenen Gleichgewichte, und die der kondensierten Systeme. Im zweiten Falle sind neben den Stoffen veränderlicher Konzentration, wie Gasen oder Lösungen, auch solche von unveränderlicher vorhanden, wie feste Stoffe oder homogene Flüssigkeiten. Beispiele sind die Gleichgewichte zwischen festem Ammonium-

sulfhydrid und dem gasförmigen Gemisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, das aus diesem durch Dissociation entsteht, ferner das Gleichgewicht zwischen festem Calciumoxalat und den gelösten Zersetzungsprodukten, welche durch die Einwirkung der Salzsäure darauf entstehen. Von Guldberg und Waage war dieser Fall so behandelt worden, dass die aktive Masse oder Konzentration der festen Stoffe als konstant angesehen wurde. Die gleiche Annahme macht van't Hoff, nur mit der physikalischen Begründung, dass er etwas von dem festen Stoffe thatsächlich in Gasgestalt, bez. in Lösung annimmt. Nach dem bekannten Sättigungsgesetz ist durch die Gegenwart der festen Phase die Konzentration des gasförmigen, bez. gelösten Anteils (bei konstanter Temperatur) fest bestimmt, und so erlangt man die Gleichgewichtsgleichungen solcher heterogener Systeme, indem man sie wie homogene behandelt, nur dass man die Konzentrationen der festen Stoffe oder homogenen Flüssigkeiten konstant setzt.

Ergiebt sich sonach in dieser Hinsicht das gleiche, was die älteren Forscher gefunden hatten, so ist doch ein Fortschritt durch die Anwendung der früheren Betrachtungen über den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht in der Abhängigkeit von der Reaktionswärme gegeben, und insbesondere lässt sich aus der ersteren die letztere berechnen. Auch hier giebt van't Hoff ein Beispiel (Ammoniumsulfhydrid) in welchem Messung und Theorie sehr befriedigend stimmen.

25. **Die kondensierten Systeme.** Ein Fall, welchen die früheren Autoren (ausgenommen Gibbs) nicht in Betracht gezogen hatten, ist der der „kondensierten Systeme". Mit diesem Namen bezeichnet van't Hoff solche Systeme, in welchen gar kein Stoff von veränderlicher Konzentration zugegen ist. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass es für sie keine stetig mit der Temperatur verschiebbare Gleichgewichtslage giebt, sondern nur einen Übergangspunkt, d. h. eine Temperatur, oberhalb welcher das eine System allein beständig ist, während unterhalb nur das andere bestehen kann. Beim Übergangspunkt können beide Systeme neben einander bestehen, und zwar in beliebigen Mengenverhältnissen.

Die Notwendigkeit dieser allgemeinen Beziehung wird in derselben Weise abgeleitet, wie oben das Gesetz für die heterogenen Gleichgewichte. Es wird angenommen, dass jeder der Stoffe einen Dampf von bestimmtem Drucke, der nur eine Funktion der Temperatur ist, aussendet. Da diese Funktion für jeden Stoff eine andere ist, so wird im allgemeinen die Gleichgewichtsgleichung für das Gemisch der Dämpfe nicht erfüllt sein, sondern das Produkt der Konzentrationen wird für das eine System grösser sein, als für das andere. Dann wird sich auf dessen Kosten immer das

andere System bilden müssen; und zwar geht dieser Vorgang so lange fort, als noch ein fester Bestandteil des ersten Systems vorhanden ist, denn da der Dampfdruck von der absoluten Menge nicht abhängt, so bleibt die ursprüngliche Beziehung zwischen den Drucken bis zu diesem Augenblicke unverändert. Auf diese Weise ergiebt sich die Notwendigkeit des vollständigen Überganges der Stoffe mit grossem Dampfdruckprodukt in die mit kleinem.

Bei geänderter Temperatur wird sich der Dampfdruck der verschiedenen Stoffe in verschiedener Weise ändern, und es kann kommen, dass die Gleichgewichtsgleichung bei einer bestimmten Temperatur im Dampfgemisch erfüllt ist. Dann wird Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen bestehen, aber wieder, da der Druck von den Mengen unabhängig ist, bei jedem beliebigen Verhältnis der beteiligten Stoffe. Dies sind die charakteristischen Eigenschaften des „Übergangspunktes“.

Auch hier weist van 't Hoff die Richtigkeit seiner Schlüsse an einer Untersuchung über die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen und umgekehrt nach, die auf seine Veranlassung von Reicher ausgeführt worden ist.

Diese Fälle des chemischen Gleichgewichts stimmen prinzipiell mit denen des sogenannten physikalischen Gleichgewichts bei den Änderungen des Aggregatzustandes überein; van't Hoff widmet dem Nachweis dieser Übereinstimmung (die auch zur Zeit dieser Schrift schon ein geläufiger Gedanke war) ein weiteres Kapitel.

Weiter giebt er eine graphische Darstellung der Verhältnisse bei der Umwandlung der beiden Schwefelmodifikationen in einander, indem er ihre Dampfdrucke als Funktionen der Temperatur aufträgt; der Übergangspunkt ist wie erwähnt die Temperatur, bei der beide Dampfdrucke einander gleich sind. Denkt man sich noch eine dritte Linie, den Dampfdruck des geschmolzenen Schwefels eingetragen, so schneidet diese die beiden anderen Kurven an Punkten, welche die Schmelztemperaturen der beiden Modifikationen darstellen. Durch die Annahme, dass die abgeschnittenen kleinen Kurventeile geradlinig sind, gelangt van't Hoff zu einer einfachen geometrischen Beziehung zwischen ihnen, die in der Gleichung

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{mf} - T_{rf} = \frac{q_m - q_f}{T^2_{mf}} : \frac{q_r - q_m}{T^2_{rm}}$$

ihren Ausdruck findet. Hier beziehen sich die Indices m, r und f auf monoklinen, rhombischen und flüssigen Schwefel, und die mit je zwei Indices bezeichneten T-Werte sind die Übergangs-, bez. Schmelztemperaturen für die beiden *angegebenen Zustände*. Die Gleichung stellt ähn-

lich wie die angegebene die Übergangstemperaturen mit den Wärmetönungen beim Übergange in Beziehung. Auch hier lässt sich die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Formel nachweisen, indem aus der bekannten Schmelz- und Umwandlungswärme des Schwefels die Übergangstemperatur zu 96·3° berechnet wird, während Reicher sie gleich 95·6° gefunden hat. „Diese Übereinstimmung war für mich der Ursprung einer wie ich hoffe lange währenden Freundschaft.“

26. **Das Gleichgewicht als Temperaturfunktion.** Der oben bereits ausgesprochene Satz von dem Einflusse der Temperatur auf das Gleichgewicht wird eingehender in einem besonderen Kapitel erörtert, indem er folgendermassen gefasst wird: Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systemen) verschiebt sich durch Temperaturerniedrigung im Sinne des Systems, dessen Bildung Wärme entwickelt.

Als Bedingung wird hinzugefügt, dass bei der betrachteten Veränderung das von den Systemen ausgefüllte Volum sich nicht ändern darf; doch komme dies selten in Betracht. An einer Anzahl von Fällen chemischen sowie „physikalischen“ Gleichgewichts wird die Richtigkeit des Satzes erwiesen. Als neu tritt die Bemerkung auf, dass auch bei kondensierten Systemen immer der bei niederer Temperatur beständige Stoff aus dem bei höherer beständigen unter Wärmeentwicklung entstehen muss.

Lässt man die Temperatur niedriger und niedriger werden, so werden zunehmend die unter Wärmeentwicklung entstehenden Stoffe auftreten. Da unsere gewöhnliche Temperatur relativ niedrig ist, so sind die unter Wärmeentwicklung verlaufenden Vorgänge bevorzugt. Dies ist die Ursache, weshalb für viele Fälle die von Thomsen und Berthelot aufgestellten Sätze gelten; gleichzeitig wird dadurch deren Kritik gegeben, insofern sie allgemeine Bedeutung haben sollen. Auch bemerkt van't Hoff, dass Thomsen in seinen späteren Arbeiten den Satz nur unter Vorbehalt benutzt habe, während Berthelot ihn unbedingt aufrecht erhalte, und die Abweichungen durch „fremde“ Energien erkläre. „Nur scheint mir die Natur der letzteren mehr oder weniger dadurch bestimmt, dass ihre Einführung nötig wird. Auch scheint diese Art der Verteidigung die Geister eher dagegen einzunehmen, als sie zu überzeugen.“

Bezüglich der hohen Temperaturen wird bemerkt, dass sich die Gleichgewichte nach der Seite der Stoffe verschieben müssen, die unter Wärmeverbrauch entstehen; alsdann würde ein Prinzip der kleinsten Arbeit gelten.

Beim absoluten Nullpunkte endlich würde das Prinzip der grössten Arbeit streng gelten, wie noch in den drei verschiedenen Fällen ausführlich nachgewiesen wird, vorausgesetzt allerdings, was van't Hoff nicht hinzugefügt hat, dass sich unter diesen Umständen noch chemische Reaktionen vollziehen. Bei der ungemein grossen Abnahme aller Reaktionsgeschwindigkeiten mit fallender Temperatur würden, wenigstens für Wesen von der ungefähren Lebensdauer der Menschen, bei der absoluten Temperatur Null vermutlich chemische Vorgänge überhaupt nicht beobachtbar sein.

27. **Das Mass der Affinität.** Die letzten zwei Bogen seines Werkes widmet van't Hoff der Frage der chemischen Affinität. Indem er von allen hypothetischen Ansichten über diesen Gegenstand sich fernhält, stellt er sich die Aufgabe, in absolutem oder mechanischem Masse eine Grösse zu ermitteln, welcher dieser Name zugeschrieben werden kann, und er findet die gesuchte Definition in folgendem Satze:

„Die Arbeit der chemischen Verwandtschaft A ist gleich der durch die Umwandlung hervorgebrachten Wärme q, dividiert durch die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes P und multipliziert mit dem durch Unterschied dieser und der Arbeitstemperatur T:

$$A = q\,\frac{P - T}{P}.$$

Bei der Übergangstemperatur erfolgt der Übergang nach beiden Seiten mit gleicher Leichtigkeit: demnach kann dort die Verwandtschaft keine Arbeit leisten. In der That wird für $T = P$ auch $A = 0$. Bevor die Formel allgemein abgeleitet wird, werden noch folgende Betrachtungen angestellt.

Mitscherlich (Lehrb. 4. Aufl. 565) hat zuerst die chemische Verwandtschaft in mechanischem Masse zu bestimmen versucht, indem er fand, dass Glaubersalz im Barometer einen Wasserdampfdruck von 2·5 Linien zeigt, während Wasser 4 Linien zeigt. Die Verwandtschaft des Krystallwassers zum Glaubersalz ist demnach gleich einem Drucke von 1·5 Linien, gleich etwa $^1/_{16}$ Pfund auf den Quadratzoll.

Auf der anderen Seite hat Pfeffer (I, 656) den Druck gemessen, welchen die Verwandtschaft zwischen Wasser und Zucker in seinen halbdurchlässigen Zellen ausübt, und ihn für einprozentige Lösungen zwischen 0·66 und 0·75 Atmosphären je nach der Temperatur gefunden. Um nun beide Grössen mit einander in Beziehung zu setzen, macht van't Hoff folgenden interessanten Schluss. Es sei ein geschlossenes Gefäss gegeben, in dessen unterem Teile, getrennt durch eine Pfeffersche Scheide-

wand, einerseits reines Wasser, andererseits die Lösung sich befinden; der obere Teil des Gefässes sei mit Wasserdampf gefüllt. Nun kann der Übergang des Wassers zur Lösung auf zweierlei Weise erfolgen: durch die Scheidewand unter dem Drucke dD oder durch den Dampf mittels des Unterschiedes zwischen dem Dampfdrucke des reinen Wassers und der Lösung —dS. So sieht man durch die Anziehung, welche die Salzlösung auf das Wasser ausübt, zwei Kräfte entstehen, welche, je nachdem sich die Anziehung auf das flüssige Wasser oder den Wasserdampf bezieht, durch dD und —dS gegeben sind; nimmt man an, dass die von der Lösung auf eine Molekel Wasser ausgeübte Anziehung die gleiche ist, unabhängig von dem Aggregatzustande des Wassers, so wird man notwendig dazu geführt, das Verhältnis der beiden Anziehungen zu den Wassermengen, auf die sie in gleichen Volumen wirken, beiderseits gleich zu setzen, das heisst gleich dem Verhältnis der Gewichte eines Liters flüssigen Wassers = 1 kg, und eines Liters Wasserdampf $= 0{\cdot}000806\,S \cdot \frac{273}{T}$ oder $\frac{S}{4{\cdot}55\,T}$ kg. Dieser Schluss nimmt folgende Form an:

$$-dS : dD = \frac{S}{4{\cdot}55\,T} : 1$$

oder integriert

$$-\ln S = \frac{D}{4{\cdot}55\,T} + \text{const.}$$

Die Konstante kann eliminiert werden, denn da D gleich Null ist, wenn S der Dampfdruck des reinen Wassers $= S_e$ wird; man erhält so

$$D = 4{\cdot}55\,T \ln \frac{S_e}{S_z} = 10{\cdot}5\,T \log \frac{S_e}{S_z},$$

wo S_z den Dampfdruck der Salzlösung darstellt und log Briggsche Logarithmen bedeutet.

Um nun das Verhältnis $\frac{S_e}{S_z}$ zu berechnen, bedient sich van 't Hoff der von Guldberg (I, 757) aufgestellten Beziehung zwischen der Dampfdruckverminderung und der Gefrierpunktserniedrigung; er erhält auf diese Weise eine Möglichkeit, die von Pfeffer beobachteten Druckgrössen aus den Gefrierpunktserniedrigungen vorauszuberechnen, und findet eine sehr gute Übereinstimmung.

Wir befinden uns hier an einem der interessanten und seltenen Punkte, wo man den ersten Knospenansatz einer wichtigen wissenschaftlichen Idee beobachten kann. Aus den Darlegungen des ersten Bandes ist bekannt, dass gerade dieser Gedanke, den wir hier mit einer eigentümlichen Kühnheit der Schlussfolgerung auftreten sehen, später zu der

so ausserordentlich fruchtbaren Theorie der Lösungen geführt hat. Auch ist aus den dort wiedergegebenen späteren Formen, in denen van't Hoff seine Sätze begründet hat, ersichtlich, dass er selbst mit der hier angewendeten Art des Schliessens nicht dauernd zufrieden gewesen ist, da er das Beweisverfahren wesentlich geändert hat. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, dass bei wirklich erfinderischen Geistern das Ergebnis immer früher da ist, als der Beweis, und dass die sprunghaften, mehr auf einer Intuition, als auf bedächtig überlegten Gedankenschritten beruhenden Fortschritte eine ganz wesentliche Rolle in der Entwicklung der Wissenschaft spielen. Allerdings enthebt das Gelingen eines solchen Sprunges den Forscher nicht der Pflicht, später den erreichten Punkt mit dem Ausgangsorte durch wohlgesicherte Wege zu verbinden; die Arbeit ist nicht nur im Interesse der Mitstrebenden notwendig, sondern sie lohnt sich regelmässig reichlich durch die weitere Ausbeute an Ergebnissen und die bessere Übersicht über die Bedeutung des Erreichten. Auch in diesem Falle ist dies zugetroffen, wie das ja nicht näher ausgeführt zu werden braucht.

In weiterer Entwicklung der Formel bezieht sie van't Hoff auf eine Kilogramm-Molekel Wasser und drückt die Arbeit, statt in mechanischen Einheiten, in thermischen (Kilogramm-Calorieen) aus; dadurch ergiebt sich die später so viel benutzte Formel

$$A = 2T \ln \frac{S_e}{S_z},$$

indem die Zahlenkoëffizienten sich sehr nahe auf die runde Zahl 2 reduzieren. Der Ausdruck gilt unter entsprechender Abänderung auch für zwei verschiedene Lösungen, oder zwei verschiedene Salze mit Krystallwasser.

Der letztere Fall wird nun zur allgemeinen Begründung der oben (S. 157) gegebenen Formel benutzt. Haben wir zwei Salze, deren Dampfdruckkurven sich bei einer Temperatur schneiden, so haben beide bei dieser Temperatur gleichen Dampfdruck und ihr Krystallwasser befindet sich hier im gegenseitigen Gleichgewicht. Nun muss für jedes Salz die allgemeine Formel

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

gelten (S. 153), wo C die Konzentration des Wasserdampfes ist; wenden [illegible] an, so erhalten wir durch Subtraktion

$$C'' \; [illegible] \; \frac{q}{2T^2},$$

wo q die Wärmemenge ist, die bei der Überführung von einer Kilogramm-Molekel Wasser aus dem ersten Salz' in das zweite frei wird. Durch Integration folgt unter Rücksicht darauf, dass für T = P auch C'' = C' wird,

$$\ln \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2T} \left(\frac{P - T}{P}\right)$$

oder, da das Verhältnis der Konzentrationen gleich dem der Dampfdrucke ist, und da $A = 2T \ln \frac{S''}{S'}$ gefunden wurde,

$$A = q \frac{P - T}{P},$$

welches die oben gegebene Gleichung für die Affinität ist.

Es wird alsbald betont, dass der Weg, auf welchem die Arbeit der Affinität gewonnen wird, keinen Einfluss auf das Ergebnis hat, vorausgesetzt dass er umkehrbar ist. In der That zeigt van 't Hoff, dass, wenn man die Arbeit berechnet, welche die Dämpfe verschiedenen Druckes leisten können, statt die Arbeit der Pfefferschen Drucke zu Grunde zu legen, man zu derselben Formel gelangt. Dieser Umstand berechtigt, das Ergebnis, welches an dem Falle der wasserhaltigen Salze entwickelt worden war, auf die chemischen Vorgänge (in kondensierten Systemen) allgemein auszudehnen. Auch ergiebt sich das gleiche, wenn man die allgemeine thermodynamische Beziehung anwendet, dass sich die in Arbeit umsetzbare Wärme zur Gesamtwärme verhält, wie der Temperaturunterschied der beiden Isothermen des Carnotschen Prozesses zu der Temperatur der oberen Isotherme. Setzt man diese Proportion an, so gelangt man alsbald zu der gleichen Formel, indem man als obere Temperatur die höchste, bei der die Umwandlung ausführbar ist, d. h. die Umwandlungstemperatur selbst einsetzt.

Hierbei wird betont, dass immer der Einfachheit wegen die Wärmetönung als unabhängig von der Temperatur behandelt worden ist, was nicht streng richtig ist.

Wendet man die Formel zunächst auf den absoluten Nullpunkt an, so ergiebt sich A = q, d. h. die Wärmeentwicklung lässt sich vollständig in Arbeit der chemischen Affinität verwandeln und ist ein Mass dieser. Dies Ergebnis stimmt mit dem früher erhaltenen über die Gültigkeit des Thomsenschen Satzes beim absoluten Nullpunkte überein.

Betrachtet man ferner die Wärmetönung als unabhängig von der *Temperatur*, so findet man, dass bei Vorgängen unter der Umwandlungs-

temperatur das Zeichen der Wärmeentwicklung und das der chemischen Arbeit übereinstimmen; oberhalb dieser Temperatur haben beide entgegengesetztes Zeichen.

Auch der Einfluss des Druckes auf die Umwandlungstemperatur lässt sich auf Grund der allgemeinen Gleichung bestimmen, indem man die Arbeit bei dem mit Volumänderung verbundenen, unter Druck erfolgenden Vorgange mit der entsprechenden Temperaturänderung gemäss dem zweiten Hauptsatze in Beziehung setzt; van't Hoff giebt dazu eine sehr einfache graphische Konstruktion, die zu der bekannten Formel von Thomson für den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt (I, 1014) führt. Durch eine ähnliche Konstruktion bestimmt er aus der Umwandlungs- und Schmelzwärme des Schwefels dessen Umwandlungstemperatur.

Auf die Frage, ob man dies Beweisverfahren als allgemein gültig ansehen darf, bemerkt van't Hoff: „Die Schwierigkeit bei diesem Beweise scheint mir in der Art zu liegen, in welcher die Verwandtschaft die Arbeit ausüben soll; zwei Beispiele sind bereits genannt, und eben ist ein drittes von sehr allgemeiner Beschaffenheit dargelegt worden. In allen Fällen, wo der Vorgang von einer Volumänderung begleitet ist, sie sei noch so klein, kann man den mit Volumvergrösserung verbundenen Vorgang benutzen, um einen Kolben emporzuheben, der soweit belastet ist, dass er der Tendenz zum Vorgang das Gleichgewicht hält, und auf solche Weise durch die Verschiedenheit der Verwandtschaften eine umkehrbare Arbeit ausführen. Ist diese Schwierigkeit der Ausführung überwunden, so kommt der Beweis auf das früher gesagte heraus."

Die letzte Anwendung, die van't Hoff von seiner Formel macht, ist die auf die elektromotorische Kraft Voltascher Ketten. Auch in diesen geht ein chemischer Vorgang vor sich, und er muss den gleichen Gesetzen unterliegen, wie die anderen, d. h. die elektrisch zu gewinnende Arbeit muss durch das Verhältnis zwischen dem Temperaturunterschied und der Umwandlungstemperatur gegeben sein. Da die elektrische Arbeit gemäss dem Faradayschen Gesetze für äquivalente Mengen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so folgt, dass die elektromotorische Kraft gleichfalls dem Ausdrucke $q\frac{P-T}{P}$ proportional sein muss. Dies steht zwar im Widerspruche mit der damals meist angenommenen Ansicht, dass die elektromotorische Kraft einfach mit q proportional ist, stimmt aber mit den Arbeiten von Braun (II, 1, 556) überein. Differenziert *man die Gleichung nach T* und eliminiert P mittelst

der ursprünglichen Gleichung, so erhält man einen Ausdruck, der mit dem von Gibbs und Helmholtz (II, 1, 557) identisch ist.

28. **Spezifische Affinitätskoeffizienten.** Gleichzeitig mit den eben dargestellten Arbeiten, durch die die theoretische Grundlage für die wissenschaftliche Behandlung der Lehre von der chemischen Verwandtschaft gelegt wurde, begann von der anderen Seite auch die experimentelle Seite der Frage sich zu entwickeln. Zur Zeit jener Forschungen war allerdings das Material, an dem die auf deduktivem Wege erhaltenen Ergebnisse geprüft werden konnten, nur sehr dürftig, so dass Gibbs z. B. nur ganz wenige seiner vielen Formeln unmittelhar mit der Erfahrung hat vergleichen können; doch lässt sich immerhin parallel jenen theoretischen Fortschritten auch ein experimenteller erkennen. Dieser ging zunächst seinen eigenen Weg, der mit dem der thermodynamisch bearbeiteten Probleme nur wenig gemeinsames hatte; in der Folge haben aber beide Wege sich vereinigt, und die unabhängig von einander erhaltenen Ergebnisse dienten einander zur gegenseitigen Aufklärung und Erweiterung.

Die Frage, an welcher zuerst allgemeine Ergebnisse gewonnen wurden, war die nach den bei der Salzbildung thätigen Affinitäten, insbesondere die der „Teilung" einer Base zwischen zwei Säuren.

Durch die oben erwähnten Arbeiten J. Thomsens waren für verschiedene Säuren diese Verhältnisse bestimmt worden; die Frage, ob das Verhältnis bei zwei gegebenen Säuren von der Basis abhänge, beantwortete J. Thomsen dahin[1]), dass Schwefelsäure und Salzsäure die Alkalien einerseits, die Basen der Magnesiareihe andererseits zwar in konstantem Verhältnis teilen, dass dies Verhältnis in beiden Gruppen aber verschieden sei. Indessen wurde bald darauf von Berthelot[2]) bemerkt, dass bei Thomsens Versuchen sich saure Sulfate gebildet haben, durch deren Mitwirkung die Erscheinungen eine viel verwickeltere Beschaffenheit erlangen, als Thomsen angenommen hatte, und dass dessen Ergebnisse demnach zweifelhaft sind. Berthelot stellte seinerseits die mögliche Existenz derartiger konstanter Koeffizienten völlig in Abrede, indem er sich dabei auf Versuche stützte, deren Beschaffenheit weit zweifelhafter war, als die der von ihm angegriffenen Thomsenschen Bestimmungen.

Nach einer Methode, welche analog der von Thomsen geübten durch Messung der Volumänderungen bei chemischen Reaktionen die Teilungsverhältnisse zu bestimmen gestattet, hat Ostwald[3]) im Jahre 1877

[1]) Pogg. **138**, 497. 1869.
[2]) A. ch. ph. (4) **30**, 516. 1873.
[3]) *J. pr. Ch.* (2) **16**, 385. 1877.

die Teilungsverhältnisse von sechs Basen gegen Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure untersucht, und sie bei den ersten beiden, wo Nebenwirkungen ausgeschlossen sind, unabhängig sowohl von der Natur der Basis, wie von der Temperatur gefunden, während sich bei der Schwefelsäure eine Abhängigkeit in dem Sinne zeigte, dass diese um so stärker erschien, je geringer die Menge des gebildeten sauren Sulfats war.

Er vermutete deshalb, dass die Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen durch je zwei Koeffizienten bestimmt werde, deren einer von den Säuren, der andere von der Basis abhängt. Das Mass ihrer gegenseitigen Wirkung oder der chemischen Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen musste dann durch das Produkt dieser beiden Koeffizienten gegeben sein. Diese Verallgemeinerung, welche sich zunächst nur auf wenige Versuche stützte, fand in den späteren Arbeiten wiederholte und mannigfache Bestätigung.

Durch dies Ergebnis werden die widerstreitenden Lehren von Bergmann und Berthollet in eigentümlicher Weise vereinigt. Berthollet hat Recht insofern, als die Wirkung der Menge eine unleugbare Thatsache ist; er hat Unrecht insofern, als die chemische Affinität zwischen Säuren und Basen nicht, wie er annahm, dem Äquivalentgewicht umgekehrt proportional ist. Andererseits hat Bergmann Unrecht mit der Annahme, dass der Widerstreit der Affinitäten stets zu Reaktionen führt, die vollständig in einem Sinne verlaufen; seiner Anschauung liegt aber die richtige Idee zu Grunde, dass die Affinitätseigenschaften den Stoffen ebenso konstant und charakteristisch anhaften, wie alle anderen Eigenschaften.

Die Affinitätskoeffizienten der Säuren und Basen sind der numerische Ausdruck der allgemeinen Erfahrung, nach welcher diese Stoffe als „starke“ und „schwache“ charakterisiert werden. Kohlensäure ist eine schwache Säure, Kali eine starke Basis, nicht nur einer oder einigen Basen, bez. Säuren gegenüber, sondern allen, die es überhaupt giebt. Eine schwache Säure, wie Kohlensäure, wird von einer starken Basis, wie Kali, so fest gebunden, dass sie auch bei höchster Temperatur sich nicht ablöst; eine schwächere Basis, wie Magnesia, verliert sie in der Glühhitze, und mit einer so schwachen Basis, wie Eisenoxyd, vereinigt sich die Kohlensäure überhaupt nicht mehr. Ähnliche Verhältnisse treten bei den verschiedenen Verbindungen schwacher Basen ein. Überall sieht [illegible] enhalt der Salze von den beiden Faktoren bedingt: [illegible] e, so liegt ein sehr beständiges Salz vor; ist der [illegible] andere klein, so kann noch unter Umständen [illegible] Produkts, entsprechend einem ziemlich

beständigen Salz entstehen; sind aber beide klein, so ist das Salz unbeständig, oder es kann unter gewöhnlichen Verhältnissen überhaupt nicht existieren.

Die jedem Chemiker geläufigen Erfahrungen stehen also qualitativ mit dem Satze, dass die Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen durch das Produkt zweier Koeffizienten gemessen wird, von denen einer nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängig ist, in Übereinstimmung. Dass auch quantitativ diese Übereinstimmung besteht, hat sich, wie unten gezeigt werden wird, gleichfalls in der Art ergeben, dass diese Koeffizienten massgebend sind für alle Wirkungen, welche die Säuren oder Basen als solche ausüben.

29. **Methoden.** Das ursprüngliche Verfahren, die Verteilung einer Base zwischen zwei konkurrierenden Säuren zu ermitteln, welches Thomsen ausgebildet hatte, ist schwierig auszuführen und erfordert viel Substanz. Die „volumchemische“ Methode, welche Ostwald darauf anwandte, ist sehr viel leichter; sie setzt nur solche Hilfsmittel voraus, welche überall vorhanden sind, da es sich nur um die Bestimmung spezifischer Gewichte (bez. Volume) von homogenen Flüssigkeiten handelt, und gestattet die Versuche mit fünfzigmal geringeren Stoffmengen auszuführen, während die Resultate an Genauigkeit den auf thermochemischem Wege erhaltenen überlegen sind. Eine dritte Methode, welche auf die Bestimmung der Brechungskoeffizienten gegründet wurde[1]), gestattet die Stoffmengen noch weiter (auf einige Centigramme) einzuschränken, steht aber in Bezug auf Genauigkeit der volumchemischen nach.

Bei all diesen Methoden handelt es sich darum, die Anordnung der Stoffe in einer homogenen Lösung zu ermitteln. Fragt man aber nach den Affinitätsgrössen der Säuren, so braucht man sich nicht auf Lösungen zu beschränken, sondern man kann von der Wechselwirkung zwischen löslichen und unlöslichen Stoffen Gebrauch machen. Die Anwendung derartiger chemischer Methoden der Affinitätsmessung hat Ostwald im Jahre 1879 auf Grundlage der Guldberg-Waageschen Theorie der Massenwirkung auseinandergesetzt[2]), und hat daselbst, wie in einer Reihe späterer Abhandlungen gezeigt, dass die Löslichkeit solcher Stoffe, die sich wie Schwefelzink, Calciumoxalat, Bariumchromat u. s. w. nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren lösen, ein Mass für die Affinitätskoeffizienten dieser Säuren abgiebt. Die Koeffizienten zeigten sich numerisch übereinstimmend mit den aus Teilungsversuchen in homogenen Lösungen abgeleiteten.

[1]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) **18**, 342. 1878.

[2]) J. pr. Ch. (2) **19**, 468. 1879.

30. **Dynamische Affinitätsmessung.** Schon frühe (vgl. Malaguti, S. 57) ist das chemische Gleichgewicht als das Ergebnis entgegengesetzt gleicher Reaktionsgeschwindigkeiten aufgefasst worden. Daraus folgt, dass zwischen den Geschwindigkeiten einzelner Reaktionen und den Verhältnissen, bei welchen sie zum Gleichgewicht kommen, bestimmte Beziehungen bestehen müssen. Gewöhnlich ist allerdings der experimentelle Vergleich nicht durchzuführen; man kann z. B. wohl das Verhältnis bestimmen, in welchem sich Natron zwischen Schwefelsäure und Salzsäure teilt, man kann aber nicht die Geschwindigkeiten der einzelnen Neutralisationsvorgänge messen, weil sie zu gross sind.

Auf Grundlage des Satzes, dass die relativen Affinitätskoeffizienten der Säuren oder Basen unabhängig von der besonderen Natur der Stoffe sind, denen gegenüber sie sich bethätigen, kann man indessen doch den erwähnten Vergleich experimentell durchführen. Dazu braucht man eben nur die Geschwindigkeit solcher Reaktionen zu messen, welche unter dem Einflusse der fraglichen Stoffe, Säuren oder Basen, stattfinden, und welche so langsam verlaufen, dass sie der Messung zugänglich sind. Ist der erwähnte Satz richtig, so müssen die Geschwindigkeiten verschiedener Vorgänge, welche unter dem Einfluss derselben wirkenden Stoffe verlaufen, unter sich proportional sein.

Auf Grund dieser Überlegungen hat Ostwald[1]) 1883 die Geschwindigkeit einer unter dem Einfluss der Säuren verlaufenden Reaktion, der Umwandlung von Acetamid in essigsaures Ammoniak, unter verschiedenen Umständen gemessen. Die Guldberg-Waagesche Theorie giebt unter Zuhilfenahme des Satzes von den spezifischen Affinitätkoeffizienten die Beziehung, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten unter dem Einfluss verschiedener Säuren den Quadraten der Teilungsverhältnisse proportional sein müssen und die Erfahrung bestätigte in erster Annäherung diesen Schluss[2]).

In der Folge hat Ostwald zeigen können, dass die spezifischen Konstanten der Säuren sich bei vielen anderen Vorgängen, welche unter deren Einflusse verlaufen, sich mit gleichen relativen Werten geltend machen. Und zwar gelten sie nicht nur für die Bildung und Zerlegung von Salzen, sondern auch ganz andere Vorgänge, wie die Katalyse des Methylacetats, die Inversion des Rohrzuckers und dergleichen zeigen sich von denselben Koeffizienten abhängig. Für die Affinitätswirkungen der verschiedenen Stoffe existiert somit ebenso ein spezifischer Wirkungsfaktor, wie für die Verbindungsverhältnisse die

[1]) J. pr. Ch. (2) 27, 1. 1883.

[2]) Allgemein ist diese Beziehung nicht gültig, wie später Arrhenius gezeigt hat.

spezifischen Verbindungs- oder Atomgewichte existieren, doch mit dem Unterschiede, dass er noch von anderen Umständen, namentlich der Temperatur und der Konzentration abhängig ist.

Nach den verschiedenen hier angedeuteten Methoden hat Ostwald für eine Reihe von etwa 30 oder 40 Säuren die spezifischen Wirkungs- oder Affinitätskoeffizienten bestimmt. Die Zahlen liessen bestimmte Beziehungen zu der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren erkennen, und gewährten dadurch ein weiteres Interesse. Eine ganz unerwartete weitere Beziehung trat dann um jene Zeit auf einem Gebiete hervor, an das man bei den bisherigen Versuchen der Affinitätsmessung kaum gedacht hatte, auf dem der elektrischen Leitfähigkeit. Wir müssen uns daher zu der inzwischen eingetretenen Entwicklung dieser Angelegenheit wenden.

31. **Die neueren elektrochemischen Theorien.** Während so einerseits von der theoretisch-thermodynamischen, andererseits von der rein experimentellen Seite her an dem Problem der chemischen Verwandtschaft gearbeitet wurde, gelangte ein dritter Ausgangspunkt zur Geltung, der auf den ersten Blick als ein sehr alter erschien, der elektrochemische. Doch darf man nicht glauben, dass es sich um eine Fortsetzung oder Entwicklung der elektrochemischen Ansichten von Davy oder Berzelius gehandelt hätte. Es ist schon an früherer Stelle hervorgehoben worden, dass deren Bedeutung, insbesondere in der allein zur Entwicklung gelangten Form von Berzelius, ausschliesslich formaler Natur gewesen ist; sie dienten als Anhaltspunkt der Systematik der chemischen Verbindungen, und sind aufgegeben worden, als sie diesem Zwecke nicht mehr genügen konnten. Auch enthielten sie keinen Gedanken, der für eine quantitative Verwandtschaftslehre sich verwendbar erwiesen hätte. So hat denn auch in der That die heutige elektrochemische Theorie der Salze und salzähnlichen Verbindungen ausser der Thatsache des Dualismus nichts von jenen alten Ansichten herübergenommen; vielmehr steht sie in vielen und entscheidenden Punkten in einem ausgesprochenen Gegensatze zu ihnen, und ein grosser Teil des Widerstandes, den sie bei ihrer Entwicklung erfahren hatte, rührt aus diesem Gegensatze zu der zwar formell verlassenen, thatsächlich aber in vielen Punkten noch stillschweigend angenommenen Berzelianischen Theorie her.

Der erste, welcher diesen Gegensatz gesehen und den Ausspruch gewagt hat, dass die alten Ansichten in schreiendem Gegensatze zu den Thatsachen stehen, ist Wilhelm Hittorf[1]) gewesen. Bei Gelegenheit

[1]) Pogg. **106**, 337. 1859.

seiner grundlegenden Untersuchungen über die Wanderung der Ionen (II, 1, 542) äussert er sich folgendermassen über diesen Gegensatz: „Unter den Elektrolyten besitzen diejenigen, welche durch eine im chemischen Sinne schwache Verwandtschaft vereinigt sind, keineswegs das bessere Leitungsvermögen. So lange, als die galvanische Zersetzung selbst, ist ja der grosse Widerstand, den das reine Wasser dem elektrischen Strome bietet, aufgefallen. . . . Zu den bestleitenden Salzen gehören ferner die des Kaliums, Natriums, . . . während die Verbindungen des Quecksilbers . . . . . einen nicht viel geringeren Widerstand, als das reine Wasser besitzen. Die Chemie betrachtet aber die Bestandteile des Chlorkaliums als durch eine der grössten Verwandtschaftskräfte vereinigt, Quecksilberchlorid wird von ihr zu den schwächeren Verbindungen gezählt."

Hittorf liess es nicht bei dem Nachweis des vorhandenen Widerspruches bewenden, sondern zeigte auch die Richtung, nach welcher sich eine elektrochemische Verwandtschaftslehre ausbilden liess. Er wies darauf hin, dass die elektrische Leitfähigkeit, d. h. im Sinne der damaligen Ansichten, die Leichtigkeit, mit der der Strom die Stoffe spaltet, um sich der Bruchteile zu seiner Bewegung zu bedienen, parallel geht mit der Leichtigkeit des gegenseitigen chemischen Austausches eben dieser Bruchteile. „Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektrizität den Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere, ähnlich konstituierte Körper zeigen. Wir vermissen nämlich diesen Austausch bei denjenigen zusammengesetzten Stoffen, welche den Strom isoliren, entweder vollständig, oder sehen ihn nur unter besonderen Bedingungen sich einstellen." Die Summe dieser Überlegungen fasste Hittorf in den Satz zusammen: „Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie. Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandteilen ihrer Moleküle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft."

Das praktische Ergebnis dieser Betrachtungen inbezug auf unsere Frage lässt sich so aussprechen, dass die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ein unmittelbares Mass für die chemische Verwandtschaft, die zwischen den Bestandteilen der Salze besteht, geben muss. In dieser Form hat Hittorf seinen Gedanken nicht ausgesprochen, wohl zunächst deshalb, weil es zu jener Zeit kein Hilfsmittel gab, die erhaltenen Zahlen mittelst irgend eines anderen, unabhängigen Verfahrens zu prüfen. Auch ist der Gedanke seinerzeit von niemandem aufgenommen

worden. Hittorf hatte so grosse Schwierigkeiten gefunden, die Zeitgenossen von der Richtigkeit seiner experimentellen Bestimmungen zu überzeugen, dass ein Einfluss so weitgehender theoretischer Abweichungen vom Üblichen ganz ausgeschlossen war. Hittorf schliesst seine Darlegungen mit den Worten:

„In meinen elektrolytischen Mitteilungen habe ich mir die Freiheit genommen, die Theorien von Forschern zu erörtern, und teilweise zu bekämpfen, deren hohe Verdienste um die Wissenschaft ich nicht weniger, als die eifrigsten Anhänger derselben bewundere. Ich würde mir diese Opposition nicht erlaubt, und meine individuelle Auffassung der ihrigen untergeordnet haben, wenn nicht nackte Thatsachen damit in Widerspruch gerieten, welche nach einem sehr einfachen Verfahren, in möglichst einfachen Apparaten durch analytische Bestimmungen gewonnen wurden, die häufig auf ein blosses Abdämpfen und Wägen hinauslaufen. Das Bedenken, dass dennoch diese Thatsachen unrichtig sein können, suchte ich durch die Erwägung zurückzudrängen, dass der Fehler alsdann bald und leicht von dem unbefangen Prüfenden gefunden werden wird, und nur mir, nicht der Wissenschaft Nachteil bringen kann. Anders verhält es sich mit den Theorien der Autoritäten. So segensreich sie wirken, wenn sie begründet, so verderblich hemmen sie den Fortschritt oft Jahrhunderte lang, wenn sie unrichtig waren."

32. **Die elektrochemische Theorie von Arrhenius.** Als erste Arbeit eines noch völlig unbekannten Forschers, Svante Arrhenius aus Upsala[1]), erschien im Jahre 1884 eine Abhandlung, welcher von den meisten beteiligten Forschern ein ähnlicher Empfang bereitet wurde, wie denen von Hittorf: Nichtbeachtung oder Ablehnung. Nur ganz wenige äusserten sich zustimmend, und Ostwalds unmittelbar nach dem Bekanntwerden jener Arbeit ausgesprochenes Urteil, sie gehöre zu dem Bedeutendsten, was in unserer Zeit auf dem Gebiete der Verwandtschaftslehre erschienen sei[2]), fand keinerlei Zustimmung. Einigermassen mag man diesen Standpunkt dadurch zu erklären versuchen, dass den Ideen, wie sie in jener ersten Arbeit vorgetragen wurden, noch einige Unzulänglichkeiten anhafteten; insbesondere fehlte dort der wichtigste Bestandteil der späteren Form der Theorie: die Idee der „freien Ionen". Urteilt man indessen nach dem lebhaften Widerspruche, den diese Idee bei ihrem späteren Auftreten zu erfahren hatte, so lässt sich

[1]) Bihang t. Sv. Vet.-Ak. Handl. 8, No. 14. 1884.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie, **30**, 39. 1884.

nur schliessen, dass die erste Abhandlung von Arrhenius noch viel abweisender behandelt worden wäre, wenn sie auch diesen revolutionären Gedanken enthalten hätte.

Wie in der Darstellung des elektrischen Teils von Arrhenius Theorie (II, 1, 547) bereits hervorgehoben wurde, war der Grundgedanke der, dass nicht, wie bis dahin stillschweigend angenommen, die gesamte Menge eines gelösten Elektrolyts sich an der Leitung beteiligt, sondern nur ein bestimmter Bruchteil, der von der Natur des Elektrolyts, der Temperatur und der Verdünnung abhängt, und sich insbesondere mit steigender Verdünnung der Einheit nähert. Diesen in Bezug auf die Elektrizitätsleitung aktiven Anteil sah er auch als den in Bezug auf chemische Reaktionen aktiven an, und obwohl er zuerst in der Deutung des Unterschieds zwischen aktiven und nichtaktiven Elektrolyten in der Irre ging, so hat er doch aus dieser Beziehung eine ganze Theorie der chemischen Gleichgewichte zwischen Elektrolyten abzuleiten gewusst, welche in ihren wesentlichen Bestandteilen vollkommen richtig war.

Arrhenius beginnt seine Darlegungen mit dem Nachweise des Zusammenhanges der Gesetze von Richter, Faraday und Hittorf. Auf Grund des Gesetzes von der „Erhaltung der Elektrizität", d. h. des Gesetzes, dass in jedem nach aussen unelektrischen Gebilde die Summe der positiven und negativen Elektrizitätsmengen gleich gross sein muss, schliesst er, dass zunächst die Ionen eines bestimmten Elektrolyten mit gleich grossen entgegengesetzten Elektrizitätsmengen geladen sein müssen, da sie aus dem unelektrischen Elektrolyten entstehen. Da ferner, wenn sich zwei Elektrolyte oder Salze wechselseitig mit einander umsetzen, keine freie Elektrizität entsteht, so müssen auch die chemisch äquivalenten Mengen der verschiedenen Kationen und Anionen gleiche Elektrizitätsmengen enthalten, und es sind umgekehrt die durch gleiche Elektrizitätsmengen definierten Ionenmengen chemisch äquivalent. Daraus geht schliesslich hervor, dass jeder Stoff, der durch doppelte Zersetzung so auf einen Elektrolyten wirken kann, dass dessen Ionen getrennt werden, auch selbst ein Elektrolyt sein muss, ebenso wie die Produkte dieser Doppelzersetzung. Insbesondere müssen demnach Wasser, die Alkohole, Aldehyde, Phenole und ähnliche Stoffe zu den Elektrolyten gerechnet werden, und die ihnen zukommende geringe Leitfähigkeit rührt nicht allein von Verunreinigungen her.

33. **Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten.** Um nun zu einer Messung des aktiven Teils einer Säure oder Base, bez. eines Salzes zu gelangen, macht Arrhenius die Annahme, die molekulare Leitfähigkeit des aktiven Teils einer Säure sei konstant und unabhängig von der

Natur der Säure. Das heisst, die thatsächlich zu beobachtende Veränderlichkeit in der molekularen Leitfähigkeit rührt nur von der Änderung der Menge des aktiven Anteils her.

Der Beweis, welchen Arrhenius hierfür giebt, beruht auf dem Gesetze der unabhängigen Wanderung der Ionen von Kohlrausch (II, 1, 546). Nach diesem ist die Leitfähigkeit der Säure die Summe von der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs und des Anions; da aber die Salze mit gleichem Kation (annähernd) eine gleiche Leitfähigkeit haben, so müssen auch die Säuren, gleiche Aktivität vorausgesetzt, gleiche Leitfähigkeit besitzen. Wie wir jetzt wissen, handelt es sich hier um eine blosse Annäherung, die aber im Falle der Säuren allerdings der Wahrheit nahe genug kommt, um als Unterlage einer zulänglichen Rechnung zu dienen.

Aus dem obigen Satze folgt nun unmittelbar, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Säure das Mass ihrer chemischen Affinität (Avidität nach Thomsen) sein muss. Denn je geringer der aktive Anteil einer Säure ist, welche man auf das Salz einer anderen einwirken lässt[1]), um so weniger kann sie mit den Ionen des Salzes in Wechselwirkung treten, und um so weniger ihres eigenen Salzes kann sie bilden. Dies ist aber die Definition einer schwachen Säure.

Ganz dasselbe gilt naturgemäss für die Basen.

Aus den nicht eben vielen damals vorhandenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit solcher Stoffe stellt nun Arrhenius eine Tabelle zusammen, welche folgendes ergiebt. Starke Säuren mit grösster Leitfähigkeit sind Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Salpeter-, Schwefel-, Oxal- und Phosphorsäure; die letzteren drei sind zunehmend schwächer, während die vier ersten merklich gleich sind. Schwache Säuren sind dagegen Wein-, Essig- und Borsäure; in letzter Linie kommt Wasser. Ähnlich ergeben sich Kali, Natron, Lithion, Baryt und Kalk als starke Basen, Ammoniak als eine schwache. Diese aus der Leitfähigkeit gezogene Einteilung stimmt auf das beste mit den Ergebnissen der Beobachtungen von Thomsen, Ostwald und Berthelot, nach denen zwischen Säuren von annähernd gleicher Stärke Teilung, zwischen starken und schwachen dagegen fast vollständige Verdrängung beobachtet worden war.

34. **Theorie des Gleichgewichts einer elektrolytischen Lösung.** Um nun zu einem Formelausdruck für diese Verhältnisse zu gelangen, entwickelt Arrhenius den Begriff des Kreisstromes, welcher dadurch zu Stande kommt, dass sich mehrere Molekeln der Elektrolyte so anordnen,

---

[1]) Arrhenius steht hier noch auf dem Standpunkte, dass ein Salz das Produkt der Verbindung von Säure und Base ist.

ass immer ein Kation an ein Anion grenzt, worauf sich die bisher erbundenen Molekeln trennen und die benachbarten Ionen derselben ich verbinden. An solchen Kreisströmen können nur die aktiven Mokeln teilnehmen; da ferner nach dem Gesetz von Kohlrausch die Geschwindigkeit der Bewegung der Ionen unabhängig von der Verbindung ist, aus der sie sich bilden, so wird die schliessliche Anordnung der verschiedenen Ionen in der Lösung von der ursprünglichen unabhängig und durch die verschiedenen Aktivitätskoëffizienten bestimmt sein. Die Ableitung der entsprechenden Formel gebe ich mit des Verfassers eigenen Worten wieder, da sie nicht nur charakteristisch ist, sondern auch später in ganz ähnlicher Weise nach der Ausbildung der Theorie der freien Ionen benutzt wird.

„Die Ionen der aktiven Molekelen kreisen um einander. Betrachtet man daher die Molekel AB, deren Ionen A und B sind, so wird sich das Ion A mit einer gewissen Geschwindigkeit in der Nähe des Ions B bewegen, bis A in die Nähe eines anderen Anions B′ gelangt, worauf es B′ folgt. Die Molekel AB existiert so lange, bis dies geschieht. Da nun nach dem Vorhergegangenen die Geschwindigkeit aller aktiven Teile aller Salze die gleiche ist, d. h. die Geschwindigkeit, mit der sich die Ionen relativ zu einander bewegen, von der Natur des Salzes unabhängig und nur von der Stromstärke abhängig ist, so ist es ziemlich natürlich, anzunehmen, dass diese Geschwindigkeit für alle Salze konstant ist, auch wenn die Stromstärke Null ist. Nehmen wir weiter an, dass die mittlere Entfernung, in welcher sich A gegen B′ befinden muss, damit A das B verlässt und sich mit B′ verbindet, für alle B′ die gleiche, unabhängig von deren Natur ist. Für diesen Fall hat Clausius erwiesen, dass der mittlere Weg, den das Ion A zwischen den Augenblicken zurücklegt, in denen es den Ionen B und B′ begegnet, gleich ist

$$l = K \cdot \frac{V}{n},$$

wo K eine Konstante und $\frac{n}{V}$ die Zahl der in der Volumeinheit enthaltenen Anionen ist. Allerdings hat Clausius diesen Beweis für den Fall gegeben, dass die Wege geradlinig sind, indessen ist den Voraussetzungen nach die Beweisführung auch gültig für den Fall gebrochener oder beliebig gestalteter Wege. Nehmen wir zu mehrerer Einfachheit an, dass die Anionen alle unbeweglich seien. Nach dem vorangegangenen wird die mittlere Existenzdauer der Molekel AB sein

$$t = \frac{l}{v} = \frac{KV}{nv},$$

wo v die mittlere Geschwindigkeit des Anions A ist. Somit wird in der Zeiteinheit von m Molekeln AB ein Bruchteil

$$\frac{m}{t} = \frac{m.n.v}{K.V} = K' \frac{m.n}{V}$$

zerstört. Man kann $\frac{v}{K} = K'$ setzen, in Rücksicht darauf, dass man nach dem Vorangegangenen v für alle Salze konstant setzen darf.

„Nun sind thatsächlich auch die Anionen mit einer gewissen Bewegung begabt. Da aber die Geschwindigkeit für alle Anionen die gleiche ist, so hat dies keinen anderen Einfluss, als dass die Konstante K' geändert wird, doch in solcher Weise, dass sie für alle Salze den gleichen Wert behält.

„Auf die gleiche Weise beweist man, dass wenn p die Zahl der Kationen A und q die der Anionen B ist, die Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten Molekeln gleich

$$\frac{K' p.q}{V}$$

ist. Daher ist die Zahl der Molekeln AB, welche nach der Einheit der Zeit mehr da sein werden, oder die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher AB gebildet wird, gleich

$$\frac{K'}{V}(pq - mn) \ldots . \quad (1)$$

„Haben wir nun vier Elektrolyte AB, AD, CB, CD, welche mit einander vermischt sind, und ist die Zahl der in einem bestimmten Augenblicke existierenden Molekeln derselben m, q, p, n, und deren Aktivitätskoëffizienten α, β, γ, δ, so ist nach dem Gesagten die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{K'}{V}\{(m\alpha + q\beta)(m\alpha + p\gamma) - m\alpha(m\alpha + q\beta + p\gamma + n\delta)\}, \quad (2)$$

welche Formel in die folgende übergeht

$$\frac{K'}{V}(q\beta . p\gamma - m\alpha . n\delta). \quad (3)$$

„Der Zustand des Gleichgewichts wird erreicht sein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit Null ist. Setzt man daher $m = 1$, und sei die Menge x des Stoffes AB umgewandelt, so enthält der schliessliche Gleichgewichtszustand $(1 - x)$, $(n - x)$, $(q + x)$ und $(p + x)$ Äquivalente der Stoffe AB, CD, AD und CD. Die Gleichung für das Gleichgewicht wird demnach sein

$$(1 - x)(n - x)\alpha\delta = (p + x)(q + x)\beta\gamma,$$

und wenn p und q gleich Null sind, welcher Fall oft vorkommt,

$$(1-x)(n-x)\,\alpha\delta = x^2\beta\gamma."$$

Zum Verständnis der letzten Entwicklungen sei bemerkt, dass entsprechend der Formel (1) in der Formel (2) zunächst das Produkt aus der Gesamtmenge der Kationen A mit der Gesamtmenge der Anionen B gebildet ist, welchem Produkte die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung AB proportional ist; im zweiten Gliede steht das Produkt der Gesamtmenge der Kationen A mit der Gesamtmenge sämtlicher Anionen aller Art, welchem Produkte die Zersetzungsgeschwindigkeit der Verbindung A proportional gefunden wurde; dem Unterschiede beider Grössen ist die wirkliche Bildungsgeschwindigkeit proportional, und wird die Grösse Null, so ist Gleichgewicht vorhanden. Auch mag bemerkt werden, dass man ganz entsprechende Gleichungen für alle anderen Ionenarten bilden kann; sie geben aber beim Ausrechnen alle das gleiche Ergebnis, wie diese erste Gleichung.

Im übrigen sieht man, wie hypothetisch die Grundlage von Arrhenius erstem Versuch noch ist. Die Anschauungen der kinetischen Hypothese müssen dazu dienen, um den Ansatz zu gewinnen, und die gemachten Voraussetzungen, auf deren annähernde Beschaffenheit Arrhenius selbst hinweist, sind nicht von der Art, dass sie grosses Zutrauen in die Ergebnisse einflössen können. In der That ist insbesondere die Annahme von der gleichen Bewegungsgeschwindigkeit aller Ionen, wie wir jetzt wissen, ganz unstatthaft. Ob sich auch unter Aufgabe dieser Voraussetzung die Formel errechnen lässt, oder welche andere an ihre Stelle treten kann, hat gegenwärtig wenig Interesse. Denn es hat sich in immer wiederholten Fällen erwiesen, wie trügerisch die Grundlage der kinetischen Hypothese für alle diese Fragen ist; schon gegen die Überlegungen von van't Hoff sind Einwände gerade aus diesem selben Gebiete geltend gemacht worden, denen schliesslich nur durch den Hinweis begegnet werden konnte, dass die experimentellen Thatsachen, durch die die Formeln bestätigt wurden, von allen Hypothesen über die „innere" Natur der Vorgänge unabhängig sind. Die gleiche Wendung ist auch in dieser Angelegenheit notwendig geworden, und da die Formel von Arrhenius, die ganz richtig ist, sich einwandsfrei auf energetischem Wege herleiten lässt, so kommt wenig darauf an, ob sie sich mit der kinetischen Hypothese im Einklange oder im Widerspruche befindet.

Was das Verhältnis dieser Gleichung zu der von Guldberg und Waage (S. 105) anlangt, so sieht man, dass sie an Stelle der von diesen

eingeführten einzelnen Koeffizienten für die Geschwindigkeit der direkten und umgekehrten Reaktion beiderseits das Produkt je zweier Koeffizienten, der Aktivitätskoeffizienten der beiden beteiligten Stoffe, enthält. Diese Erweiterung entspricht der von Ostwald empirisch gefundenen Thatsache, dass die Guldberg-Waageschen Koeffizienten sich als derartige Produkte darstellen (S. 163), geht aber weiter als diese, indem sie diese mit der elektrischen Leitfähigkeit in Zusammenhang bringt.

35. **Diskussion der Formel.** Aus der Formel werden nun viele einzelne Schlüsse gezogen. Zunächst ergiebt sich für die Wechselwirkung einer Säure mit einer Basis, dass beim Gleichgewicht

$$\text{Säure} + \text{Basis} \rightleftarrows \text{Salz} + \text{Wasser}$$

die Koeffizienten der ersten ein Produkt geben, welches einige Millionen mal grösser ist, als das andere Produkt; demgemäss muss beim schliesslichen Gleichgewicht die Menge der beiden ersten in demselben Verhältnisse kleiner sein, d. h. es bildet sich fast nur Salz und Wasser, während Säure und Basis nur in verschwindend geringen Mengen übrig bleiben. Sind dagegen die Aktivitätskoeffizienten der Säure oder der Basis, oder gar beide klein, so werden beide Produkte vergleichbar, und es bleiben entsprechende Mengen der ersten unverbunden: es findet mit anderen Worten Hydrolyse statt. Ist endlich der Aktivitätskoeffizient eines der beiden Stoffe kleiner als der des Wassers, wie z. B. der des Alkohols als Säure (in Rücksicht auf die Bildung der Metallalkoholate), so bildet sich das entsprechende salzartige Produkt in wässeriger Lösung nur in geringer Menge.

„Das allen diesen Fällen gemeinsame ist, dass man das Wasser als Säure (oder auch als Base) betrachten muss, welche an dem Gleichgewicht der anderen an dem Gleichgewicht beteiligten Säuren (oder Basen) mitwirkt.“

Weitere Sätze sind, dass die Zersetzung in Säure und Base zunächst annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Menge des Lösungswassers zunehmen wird (ein Satz, der eine gewisse Einschränkung zu erfahren hat), und dass bei unendlicher Verdünnung die gesamte Menge des Salzes in Säure und Base gespalten wird.

Von der Betrachtung des einfachsten Falles geht Arrhenius alsbald zu der Erörterung des allgemeinsten über. Seine Rechnungen sollen hier nicht wiedergegeben werden, wohl aber das Ergebnis derselben: „Wenn sich zwischen einer beliebigen Anzahl von Elektrolyten das Gleichgewicht hergestellt hat, so ist das Produkt der aktiven Massen von zwei konjugierten Elektrolyten gleich dem Produkt der aktiven Massen ihrer entgegengesetzten Elektrolyte, als wenn die anderen Elek-

trolyten nicht vorhanden wären." Hierzu ist zu erwähnen, dass konjugierte Elektrolyte solche sind, welche beiderseits verschiedene Anionen und Kationen enthalten; die beiden anderen Elektrolyte, die durch den Austausch ihrer Ionen entstehen können, heissen die entgegengesetzten. Die aktive Masse ist das Produkt der gesamten vorhandenen Menge des Elektrolytes mit dessen Aktivitätskoeffizienten. Als Folgesatz ergiebt sich, dass die Stoffe, die die kleinsten Aktivitätskoeffizienten besitzen, sich in grösster Menge auf Kosten der anderen bilden werden.

Daraus folgt unter anderem, dass die aktivsten Säuren bei Gegenwart eines Salzes einer weniger aktiven Säure verschwinden müssen, indem sich die letztere auf ihre Kosten bildet, d. h. die aktiven Säuren zersetzen die Salze der weniger aktiven in einem Verhältnis, welches von deren Koeffizienten und Menge abhängt. Da andererseits die Salze alle ziemlich gleiche Koeffizienten besitzen, so werden sich alle möglichen Salze in annähernd gleicher Menge bilden, wenn Neutralsalze miteinander zur Wechselwirkung gebracht werden. Nur in dem Falle, dass gleichzeitig das Salz einer schwachen Säure und das einer schwachen Base zugegen ist, werden sich durch die Wirkung des Wassers messbare Mengen freier Säure und Base bilden, so dass der Anteil des Salzes aus beiden vermehrt erscheint, indem jene als das hydrolysierte Salz der beiden schwachen Bestandteile angesehen werden kann.

Wenn endlich einer der Elektrolyte sich unlöslich ausscheidet, so treten seine Bestandteile aus dem Gleichgewicht aus, und es muss sich eine neue Menge von ihm bilden, bis die Reaktion zu Ende ist. Daher bildet sich, entsprechend den von Berthollet aufgestellten Regeln, der unlösliche Körper und sein entgegengesetzter Elektrolyt.

Bei allen diesen Betrachtungen ist nicht darauf Rücksicht genommen worden, dass der Aktivitätskoeffizient veränderlich sein kann. Da er der elektrischen Leitfähigkeit proportional ist, so muss er an der Veränderlichkeit dieser Grösse mit der Verdünnung teil nehmen; und da bekannt ist, dass einige Stoffe sehr, andere nur wenig mit der Verdünnung ihre Leitfähigkeit ändern, so muss sich ein Gleichgewicht, das für eine bestimmte Verdünnung eingetreten ist, ändern, wenn man die Verdünnung ändert. Dagegen haben Druck und Temperatur, welche auf die Leitfähigkeit keinen erheblichen, bez. einen von der Natur des Elektrolyts wenig abhängigen Einfluss ausüben, auch keinen erheblichen Einfluss auf das Gleichgewicht.

[illegible] Ostwald, welcher bei seinen Untersuchungen über [illegible]nisse der chemischen Verwandtschaft natur- [illegible] die Thatsache gelegt hatte, dass die „Affini-

tätskoeffizienten" der Säuren und Basen sich unabhängig von der besonderen Art der untersuchten chemischen Reaktion ergaben und somit als Naturkonstanten von allgemeiner Bedeutung anzusprechen waren, betont Arrhenius vielmehr besonders, dass diese „Konstanten" mit der Verdünnung veränderlich seien, was übrigens Ostwald selbst experimentell in einer ganzen Reihe von Fällen nachgewiesen hatte. Die Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit gestattete indessen Arrhenius viel weiter zu gehen. Da sich die äquivalenten Leitfähigkeiten der stärkeren Säuren bei zunehmender Verdünnung dem gleichen Grenzwerte nähern, und Arrhenius für alle Säuren das gleiche annahm (S. 169), so folgt daraus der Satz, dass bei unbegrenzter Verdünnung alle Säuren gleich stark sein müssen, weil sie alle vollkommen aktiv sind. Demgemäss müssen die Affinitätsgrössen der schwachen Säuren und Basen mit der Verdünnung schnell zunehmen, während die der starken fast unverändert bleiben. Auch dies liess sich wenigstens an einzelnen Thatsachen nachweisen.

Ein weiterer Fall, in welchem die neuen Ansichten sich besser mit den Thatsachen vereinigten, als die Theorie von Guldberg und Waage, war durch die Untersuchungen Ostwalds über das Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Calciumoxalat bei wechselnden Mengen der verschiedenen Bestandteile und wechselnden Verdünnungen gegeben [1]. Es hatten sich Abweichungen zwischen jener Theorie und den Beobachtungen in solchem Sinne ergeben, dass bei der Annahme einer konstanten Affinitätsgrösse aller beteiligten Stoffe die aus dem Ansatz berechnete „Konstante" nicht konstant blieb, sondern fast im Verhältnis 1:2 wechselte. Arrhenius zeigte, dass dieser Wechsel dem Wechsel der Leitfähigkeit der vorhandenen Stoffe, insbesondere der Oxalsäure entsprach, so dass die Berücksichtigung dieser einen weit besseren Anschluss an die Erfahrung ergab.

Nach einigen Bemerkungen über Reaktionsgeschwindigkeiten, Erhaltung des Typus bei chemischen Reaktionen und prädisponierende Wahlverwandtschaft, welche geringeren Belang haben, erörtert Arrhenius die Fälle, in denen die Gesetze von Berthollet versagen, d. h. in denen sich zwar unlösliche Niederschläge bilden könnten, aber thatsächlich nicht entstehen. Die Ursache dafür findet er sachgemäss darin, dass die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten ungeeignete Werte haben. So kann, um ein Beispiel in seinem Sinne anzuführen, Kohlensäure ein Calciumsalz nicht zersetzen, obwohl Calciumcarbonat ein unlösliches Salz ist, weil der Aktivitätskoeffizient der Kohlensäure so klein ist, dass sie

[1] *Journ. f. pr. Chemie* 24, 486. 1881.

ihren Zustand trotz der Gegenwart des Salzes nicht so zu ändern vermag, dass hinreichend Carbonat entsteht, um einen Niederschlag zu geben. Es werden sich mit anderen Worten die schwerlöslichen Salze schwacher Säuren (oder Basen) bei Gegenwart starker Säuren (oder Basen) nicht bilden können, was völlig mit der Erfahrung übereinstimmt. Wichtig ist bei dieser Betrachtung, dass Arrhenius genötigt ist, auch die sogenannten unlöslichen Stoffe nur als schwerlösliche anzusehen, und die Löslichkeit sämmtlicher Substanzen ohne Ausnahme, wenigstens stillschweigend, anzunehmen. Dieser Gesichtspunkt ist vollkommen gerechtfertigt und wird auch durch eine Reihe anderer Thatsachen und Überlegungen unabweislich gemacht.

36. **Die Aktivierungswärme des Wassers.** Eine weitere Erörterung bezieht sich auf die Wärmetönung bei der Neutralisation. Arrhenius geht von der Annahme aus, dass der Neutralisationsvorgang zwischen einer vollkommen aktiven Säure und einer eben solchen Base immer den gleichen Wert, unabhängig von der Natur der beiden hat. Für nicht vollkommen aktive Stoffe kommen die Aktivierungswärmen derselben hinzu, sodass die gesamte Wärmetönung sich aus jener Konstanten plus zwei Zahlen zusammensetzt, von denen die eine nur von der Säure, die andere nur von der Base abhängt. Dies Ergebnis ist identisch mit dem von Hess gefundenen Gesetz von der Thermoneutralität. Jene Konstante ergiebt sich als die Aktivierungswärme des Wassers gemäss folgenden Überlegungen: „Wenn sich eine Säure mit einer Base verbindet, wobei beide vollkommen aktiv sein sollen, so kann man diesen Vorgang als die Verdrängung einer schwachen Säure (des Wassers) aus einem Salze (dem basischen Hydrat) ansehen. Wäre nun das Wasser vollkommen aktiv (wie die Salze starker Säuren mit Wasser), so wäre die Neutralisationswärme des (als Säure betrachteten) Wassers genau gleich der starken Säure, gemäss der oben gemachten Annahme. Das heisst, es würde keinerlei Wärmeentwicklung stattfinden. Wenn nun aber dies vollkommen aktive Wasser sich in inaktives verwandelt, so wird seine Aktivierungswärme frei. Denn man muss in der That annehmen, dass das Wasser unmittelbar nach seiner Bildung vollkommen aktiv ist, denn es entsteht durch die Kollision der beiden Ionen H und OH, die mit Bewegung begabt sind. Diese Aktivität verliert sich aber augenblicklich, wobei gewöhnliches, fast völlig inaktives Wasser entsteht. So haben wir gezeigt, dass die Neutralisationswärme, die bei der Umwandlung einer vollkommen aktiven Base und Säure in ein nicht komplexes Salz entwickelt wird, nichts anderes ist, als die Aktivierungswärme *des Wassers*."

Dieser sehr bemerkenswerte Schluss, der hier auf Grund einer Hypothese entwickelt wird, hat in der späteren Ausgestaltung der Theorie der freien Ionen einen ganz ähnlichen Inhalt gewonnen, indem sich die Aktivierungswärme des Wassers als seine Bildungswärme aus den Ionen H· und OH′ herausstellte. Trotzdem die Grundlage der Auffassung ganz und gar anders geworden ist, haben sich doch, wie man sieht, sehr wesentliche Bestandteile dieser älteren und unvollkommeneren Theorie der elektrolytischen Erscheinungen in die neuere hinübernehmen lassen.

37. **Schlussbemerkungen.** Von geschichtlichem Interesse ist ferner die Tabelle, in welcher Arrhenius die experimentelle Stütze seiner Ansichten, die Proportionalität zwischen elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Affinitätsgrösse zur Darstellung bringt. Es ist die folgende.

Tabelle über die Aviditätsgrösse der Säuren.

	Ostwald	Thomsen	Berechnet
HNO^3	100	100	100
HCl	98	100	92
HBr	—	89	86
HJ	—	79	92
H^2SO^4	50—90	49	47—85
H^3PO^4	—	13	21·7
$C^2H^4O^2$	1·23	3	8.2

Man muss in der That die Energie der Überzeugung und den Scharfsinn bewundern, die auf ein so geringes Material so weitführende Schlüsse zu bauen vermochten!

Damit ist der wesentliche Inhalt der Arbeit von Arrhenius wiedergegeben; sie enthält zum Schlusse noch einige Auseinandersetzungen bezüglich der Theorie von Guldberg und Waage. Wie man aus den entsprechenden Formeln sieht, unterscheiden sich beide wesentlich dadurch, dass die beiderseitigen Koeffizienten bei Arrhenius (nach dem Vorgange von Ostwald) in zwei Faktoren aufgelöst erscheinen, und dass sie nicht mehr als unveränderlich auftreten, sondern Funktionen der Temperatur und insbesondere der Verdünnung sind. Von Interesse ist die von Arrhenius mitgeteilte Bemerkung, dass ihm bei der Ausarbeitung seiner Theorie die Arbeiten seiner halben Landsleute unbekannt waren und er sie erst nach dem Abschlusse des grössten Teils seiner Rechnungen aus Lothar Meyers „Modernen Theorien der Chemie" kennen gelernt habe. Die grosse Übereinstimmung beider Theorien ist, wie er mit Recht hervorhebt, ein wertvolles Zeugnis für die wesentliche Richtigkeit des beiderseitigen Gedankenganges.

Die Aufnahme, welche die Theorie von Arrhenius fand, war wie bemerkt, nichts weniger als günstig. Ausser der einen, oben erwähnten

anerkennenden Erwähnung wurden, soweit litterarische Äusserungen überhaupt vorliegen, nur mehr oder weniger ablehnende Urteile gefällt, und von gleicher Beschaffenheit waren die persönlichen Äusserungen über die Arbeit. Auch scheint der Umstand, dass unmittelbar nach ihrem Erscheinen die experimentelle Grundlage, die Proportionalität zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Reaktionsfähigkeit durch Ostwald[1]), eine ausgiebige experimentelle Bestätigung erfuhr, wenig zu Gunsten der Theorie gewirkt zu haben. An Stelle der sieben Stoffe der Tabelle von Arrhenius waren es 34 Säuren, und die Übereinstimmung der Zahlenwerte war bei weitem besser und vertrauenerweckender; trotzdem fanden die neuen Ansichten entweder keine Beachtung, oder Ablehnung. Es muss als ein ganz besonders günstiger Umstand für die Entwicklung der Verwandtschaftslehre angesehen werden, dass sich Arrhenius durch diese Zurückweisung nicht abschrecken liess, seinen Gedanken weiter zu verfolgen, und seine Theorie von den Unzulänglichkeiten zu befreien, die ihr in ihrer ersten Gestalt noch anhafteten.

38. **Das Verhalten der Säuren.** Durch die Entwicklungen von Hittorf und Arrhenius und die eben erwähnte experimentelle Bestätigung des auf die Leitfähigkeit der Säuren bezüglichen Schlusses durch Ostwald waren die Affinitätskoeffizienten der Säuren, welche man lange vergebens zu bestimmen gesucht hatte, und deren Messung nach den oben angedeuteten Methoden immer noch schwierig und langwierig war, unter die am leichtesten zugänglichen Grössen gelangt, da nach der vorzüglichen Methode von Kohlrausch Leitfähigkeiten von Flüssigkeiten in wenigen Minuten bestimmt werden können. Es wurden alsbald zwei Probleme nach diesem Verfahren in Angriff genommen, deren Lösung nach den älteren Methoden einen sehr grossen Aufwand von Zeit und Arbeit beansprucht hätte, während sie sich jetzt leicht bewerkstelligen liess. Es ist erstens die Frage, inwiefern die Affinität der Säuren von den Wassermengen abhängt, in welchen diese gelöst sind, zweitens die Erforschung der schon aus den früheren Messungen in ausgesprochener Weise hervorgetretenen Beziehung zwischen den Affinitätseigenschaften der Säuren und ihrer chemischen Zusammensetzung und Konstitution.

39. **Das Verdünnungsgesetz.** Aus Ostwalds früheren Messungen hatte sich bereits ergeben, dass die Affinitätswirkungen der Säuren, wenn sie auf gleiche Mengen bezogen wurden, mit steigender Verdün-

[1]) Journ. f. *pr. Ch. 30, 93. 1884.*

nung zunehmen. Das Ergebnis stand im Widerspruch mit der gebräuchlichen Annahme einer Abschwächung der Säuren, die bei der Verdünnung nicht nur durch die Verteilung der wirkenden Teilchen auf grössere Räume, sondern auch durch eine Art Neutralisation von seiten des „schwach basischen" Wassers erfolgen sollte.

Aus dem Verhalten der Leitfähigkeit hatte andererseits S. Arrhenius (S. 175) den Schluss gezogen, dass die Reaktionsfähigkeit der Elektrolyte, d. h. der Säuren, Basen und Salze, ganz allgemein mit steigender Verdünnung zunimmt, und zwar bei jeder der drei Klassen bis zu einem bestimmten Grenzwerte, der von der besonderen Natur der fraglichen Säure, Base oder salzartigen Verbindung unabhängig ist.

Über den Gang, welchen die auf eine gleiche Zahl leitender Molekeln bezogene „molekulare" Leitfähigkeit der einbasischen Säuren nimmt, fand Ostwald auf empirischem Wege[1]) ein sehr allgemeines Gesetz, das sich folgendermassen aussprechen lässt: Die Verdünnungen, bei welchen die molekularen Leitfähigkeiten verschiedener Säuren gleich sind, stehen in konstanten Verhältnissen. So ist z. B. die molekulare Leitfähigkeit der Monochloressigsäure bei irgend welchen Verdünnungen nahe gleich der der Ameisensäure, wenn diese jedesmal 16 mal verdünnter ist, und gleich der der Buttersäure bei 256fach grösserer Verdünnung. Bei wachsender Verdünnung durchlaufen also alle Säuren in gleicher Weise dieselben Stadien der Leitfähigkeit, und die verschiedene Natur derselben macht sich nur insofern geltend, als dieselben Punkte bei ausserordentlich verschiedenen Verdünnungsgraden erreicht werden; starke Säuren sind schon in konzentrierten Lösungen dem Maximum nahe, während schwache Säuren dasselbe erst in Verdünnungen erreichen würden, bei welchen die empfindlichsten Reagentien nicht mehr Spuren derselben nachweisen könnten.

Mehrbasische Säuren verhalten sich merklich verschieden. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit, welchem sie zustreben, ist zunächst der der einbasischen Säuren. Wird aber die Verdünnung weiter getrieben, so wird dieser Grenzwert überschritten und ein anderer angestrebt, der bei zweibasischen Säuren ungefähr zweimal, bei dreibasischen dreimal so hoch liegt, als jener.

In einer gleichzeitigen Arbeit[2]) hat Ostwald nachgewiesen, dass die eben entwickelten Eigentümlichkeiten des Einflusses der Verdünnung sich auch bei anderen Affinitätswirkungen, insbesondere bei der Inver-

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. **30**, 225. 1884.

[2]) *J. pr. Ch. (2)* ***31***, *307.* 1885.

sion des Rohrzuckers, in ganz entsprechender Weise wiederfinden, so dass es sich nicht bloss um Besonderheiten des elektrischen Leitvermögens handelt, sondern um allgemeine Gesetze des Affinitätskoeffizienten.

40. **Einfluss der Zusammensetzung und Konstitution der Säuren auf ihre Affinitätseigenschaften.** Wegen des grossen und wechselnden Einflusses der Verdünnung auf die Affinitätsverhältnisse gleich konzentrierter (äquivalenter) Säuren gelten die nach irgend welchen Methoden gefundenen Affinitätsverhältnisse numerisch nur für die eingehaltenen Verdünnungsgrade. Aus dem gleichförmigen Verlaufe der Änderung der Leitfähigkeiten verschiedener Säuren bei fortschreitender Verdünnung folgt aber, dass eine Säure, welche bei irgend welcher Konzentration stärker ist als eine andere bei der äquivalenten Konzentration, dies auch bei allen Verdünnungen bleiben wird; die Reihenfolge der Affinitätsverhältnisse ist also von der Verdünnung unabhängig, und die Schlüsse, welche aus irgend welchen Messungen auf diese Reihefolge gezogen werden, haben allgemeine Gültigkeit.

Die Einzelheiten der Resultate derartiger Messungen werden unten eingehend besprochen werden. Hier soll nur allgemein der Charakter derselben angedeutet werden. Bekanntlich hatte Berzelius die Eigenschaften der Verbindungen als Folgen der Eigenschaften ihrer Elemente betrachtet; Kali war nach ihm eine starke Basis, weil Kalium in hohem Grade „elektropositiv" ist, und Salpetersäure eine starke Säure, weil sie viel „elektronegativen" Sauerstoff enthält. Im Gegensatze dazu hatte Dumas die Anordnung der Elemente, den Typus, als bestimmend für die chemische Natur der Verbindungen und ihre Affinitäten angesehen, und diese als unabhängig von der Natur der zusammensetzenden Elemente erachtet.

Was A. W. Hofmann vor langer Zeit an den Bromsubstitutionsprodukten des Anilins qualitativ gezeigt hatte, liess sich an den Affinitätsmessungen der Säuren quantitativ verfolgen. Beide Anschauungen sind in ihrer Ausschliesslichkeit falsch. Wenn Chlor den Wasserstoff der Essigsäure substituiert, so bleibt der Typus unverändert. Im Gegensatze zu Dumas bleibt dabei die Affinität nicht konstant, sondern sie ändert sich sehr bedeutend; die Säuren werden um so stärker, je mehr Chloratome die Stelle von Wasserstoffatomen einnehmen. In sofern behält Berzelius Recht. Dagegen ist die Betrachtungsweise von Dumas in anderer Weise richtig, denn selbst die drei Chloratome der Trichloressigsäure erzeugen keine so starke Säure, wie die Chlorwasserstoffsäure ist; ihre entferntere „Stelle" von dem durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome, die an der Formel $CCl^3.COOH$ deutlich wird, vergönnt ihnen

keinen so grossen Einfluss, wie ihn das eine, mit dem Wasserstoff unmittelbar verbundene Chloratom der Chlorwasserstoffsäure besitzt.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich an die α- und β-Derivate der Propion- und Buttersäure, an die Ortho-, Para- und Meta-Substitutionsprodukte der Benzoesäure und der anderen aromatischen Säuren knüpfen. Wenn Wasserstoff durch andere Elemente oder Radikale ersetzt wird, so ändern sich jedesmal die Affinitätseigenschaften, und zwar wirken Chlor, Brom, Jod, Cyan und die Nitrogruppe verstärkend auf die Säuren, während Amid, Carbimid ($NH.CONH^2$) u. s. w. schwächend wirken. Der Einfluss ist aber verschieden, je nach der „Stellung" des Substituenten, so dass isomere Säuren im allgemeinen ganz verschiedene Affinitätskoeffizienten besitzen.

Auch an Basen machen sich ähnliche Einflüsse geltend. Da inzwischen die Arbeit auf diesem Gebiete durch die Theorie der freien Ionen eine viel weiter gehende Entwicklung erfahren hat, so mag an dieser Stelle die Bemerkung genügen, dass die Verhältnisse sich denen der Säuren sehr ähnlich zeigen.

Dies ist der Standpunkt, bis zu welchem die Angelegenheit etwa im Jahre 1886 gelangt war. In diese Zeit fällt ein so wichtiger Fortschritt, dass es billig erscheint, von hier an auch eine neue Periode in der Entwicklung der Verwandtschaftslehre zu rechnen. Es ist das Jahr, in welchem Arrhenius seine Theorie der freien Ionen aufgestellt hat.

Viertes Kapitel.
Die Entwicklung der Affinitätslehre in den letzten zehn Jahren.

1. **Allgemeines.** In den bisher geschilderten Arbeiten war die Frage nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschaft bereits zu einem erheblichen Grade der Entwicklung gebracht worden, und die Möglichkeit einer systematischen Bearbeitung des Gebietes war gegeben. Eine solche war denn auch in der um diese Zeit (1885 und 1886) erschienenen ersten Auflage dieses Buches versucht worden, wobei es sich erwiesen hatte, dass in der That dies bis dahin zwar als sehr „interessant", aber dabei doch als bedenklich wüst und unzugänglich angesehene Gebiet von unerwarteter Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit war. Wie weit dies Ergebnis die Neigung der Fachgenossen, sich mit diesen Fragen zu beschäftigen, gesteigert, und den bereits beteiligten ihre Arbeit erleichtert hat, muss einer späteren Geschichtsschreibung festzustellen überlassen bleiben.

Gleichzeitig empfingen aber die hier in Betracht kommenden allgemeinen Anschauungen der Chemie einen ungewöhnlich starken Impuls. In dem kurzen Zeitraume eines oder zweier Jahre fand die Entwicklung der Theorie van't Hoffs vom osmotischen Druck (I, 671) und von Arrhenius Theorie der elektrolytischen Dissociation statt, gleichzeitig wurden die Verwandtschaftsprobleme auf thermodynamischem Wege von Helmholtz, van't Hoff, Duhem und Planck bearbeitet. Alle diese Arbeiten ergänzten einander auf das glücklichste; hatten van't Hoffs Gleichungen der bisher nur für Gase anwendbaren Thermodynamik den Zugang zu den Systemen geöffnet, die für den Chemiker die wichtigsten sind, den Lösungen, so war durch die Dissociationstheorie von Arrhenius eine Schwierigkeit beseitigt worden, die sich der Theorie von van't Hoff gleich bei ihrem Anfange entgegenzustellen und ihr den besten Teil ihres Wertes zu nehmen schien. Gleichzeitig deckte die Theorie von Arrhenius den lange vermuteten, bisher aber nicht gefundenen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den elektrischen Erscheinungen und denen der chemischen Verwandtschaft auf, so dass alsbald eine ganze Anzahl alter Fragen neues Licht und befriedigende Antwort erhielten. Die um dieselbe Zeit erfolgende theoretische Bearbeitung der chemischen Fragen vom thermodynamischen Standpunkte aus durch Helmholtz, Duhem und Planck vermehrte die Fruchtbarkeit jener Gedanken in sehr hohem Grade, indem sie den Kreis der Anwendungen erweiterte und durch die Prüfung der vielfach unerwarteten Folgerungen, zu denen sie führte, zu zahllosen experimentellen Arbeiten Anlass gab, die durch die schönsten Ergebnisse belohnt wurden.

So gewährt heute ein Blick über den Bau der Verwandtschaftslehre einen ganz anderen Anblick, als vor zehn Jahren. Galt es damals, die zerstreuten Stücke zusammenzulesen, die sich nur selten und fast zufällig in der reichen Fülle anderer chemischer Arbeiten vorfanden, um an ihnen den Nachweis zu erbringen, dass sie überraschend gut zu einander passten, und dass sich aus ihnen ganz wohl ein brauch- und haltbares Gebäude, wenn auch zunächst in bescheidenen Abmessungen errichten liess, so steht gegenwärtig das Gebäude in vielen Teilen fast vollendet vor uns, und zwar in einem Umfange und in einer Schönheit, von der wir uns nichts träumen liessen. Die Arbeit der gegenwärtigen Generation ist nicht mehr die, den Boden zu prüfen, und zögernd die Grundsteine zu legen, immer gewärtig, dass der Grund schwanken und die Steine versinken werden, — sondern es gilt vielmehr, nach dem vorhandenen Plane rüstig weiterzubauen, roh gebliebene Wände zu glätten und alle die Teile *des Bodens unter Dach zu* bringen, deren Zugehörig-

keit zum Ganzen bereits erkannt worden ist, und die nur aus Mangel an Händen bisher keine Bearbeitung erfahren haben.

2. **Die Theorie der Lösungen.** Die von van 't Hoff am Schlusse der „Dynamique chimique" (S. 158) angedeuteten hochwichtigen Überlegungen fanden einige Jahre später ihren abgerundeten Ausdruck in einer der schwedischen Akademie vorgelegten Abhandlung über die Gesetze des chemischen Gleichgewichts im verdünnten (gasförmigen oder gelösten) Zustande der Materie[1]), welche für die weitere Entwicklung der Theorie der Lösungen grundlegend geworden ist. Die Arbeit war am 14. Oktober 1885 eingereicht, aber erst im folgenden Jahre gedruckt worden; ihr wesentlicher Inhalt ist dann in der Zeitschrift für physikalische Chemie[2]) in etwas geänderter Gestalt zur Wiedergabe gelangt.

Der wichtigste Gedanke dieser neuen Überlegungen ist die Erkenntnis, dass der osmotische Druck eine Grösse von ganz ähnlicher Beschaffenheit ist, wie der gewöhnliche Gasdruck, und dass er für Lösungen genau dieselbe Rolle spielt, wie dieser für Gase. Die Ursache dieser Übereinstimmung wurde darin gesehen, dass bei der weiten Entfernung, in welcher sich die Molekeln in beiden Fällen befinden, ihre gegenseitige Einwirkung gleich Null zu setzen ist, so dass nur die räumlichen Beziehungen nachbleiben. In der vom Autor bevorzugten Darstellung mit Hülfe molekularhypothetischer Betrachtungen nimmt der Gedanke die Gestalt an, dass bei Gasen nur die fortschreitende Bewegung der Molekeln den Druck bestimmt, bei Lösungen die „Anziehung" zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten, wobei freilich das aus der Erfahrung sich ergebende Gesetz, dass diese Anziehung für äquimolekulare Mengen der verschiedensten Stoffe gleiche Werte haben soll, einige Zweifel an der Haltbarkeit der grundlegenden Anschauung selbst erwecken könnte. In der That haben sich in der Folge viele Angriffe auf das Gesetz von van 't Hoff gerade auf diesen hypothetischen Punkt gerichtet, der für die Sache selbst offenbar nicht wesentlich ist, sondern nur für den Weg, auf welchem van 't Hoff zum erstenmale seinen Gedanken fand. Auch hat er selbst in der Folge wiederholt den hypothetischen Charakter dieser Überlegung betont, und auf die Gültigkeit seiner Gesetze ganz unabhängig von allen derartigen Vorstellungen hingewiesen.

Die grosse Bedeutung dieses Fortschrittes für die Theorie der Lösungen ist bereits an anderer Stelle (I, 671) dargelegt worden; hier ist nur der Einfluss auf die Verwandtschaftslehre zu kennzeichnen. Dieser

[1]) Kgl. Svenska Vet.-Ak. Hand. 21, No. 17. 58 S. 1886.

[2]) *Ztschr. f. physik.* Chemie 1, 481. 1886.

lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass durch sie das ganze Gebiet der gelösten Stoffe der theoretischen Behandlung auf energetischem Wege zugänglich gemacht wurde, während bis dahin nur die Gase sich für eine solche Behandlung eigneten. Bekanntlich sind die chemischen Vorgänge zwischen Gasen, bei denen sich Zustände des chemischen Gleichgewichts beobachten lassen, so selten, dass die Entdeckung solcher in einiger Allgemeinheit durch Deville (S. 81) seinerzeit mit Recht als ein grosser wissenschaftlicher Fortschritt betrachtet wurde. Das eigentliche Gebiet chemischer Erscheinungen sind die Lösungen, zumal die wässerigen, dem alten Chemikerspruche gemäss: corpora non agunt, nisi soluta, und dieses ungeheure Gebiet wurde der Theorie durch die Gesetze des osmotischen Druckes erschlossen.

Die geschichtliche Gerechtigkeit verlangt, an dieser Stelle nochmals hervorzuheben, dass bereits Horstmann (S. 113) zu der Überzeugung gelangt war, die Entropiefunktion gelöster Stoffe müsse mit der der Gase übereinstimmen; eine weitere Verfolgung des Gedankens hätte ihn auch zur Entdeckung der entsprechenden Gesetze führen können. Indessen wäre wahrscheinlich der Fortschritt auf diesem Wege doch sehr langsam gewesen, da die Anschauung, welche Grössen gelöster Stoffe mit den Variablen im fundamentalen Gasgesetze vergleichbar sind, gefehlt hätte, und daher die Anwendung schwierig und unsicher gewesen wäre. Gerade der Aufweis des Druckes der gelösten Stoffe in Gestalt des osmotischen Druckes wirkte entscheidend für die Durchführung des neuen Begriffes, und dies ist ein Verdienst, welches van 't Hoff allein zukommt.

3. **Der Koeffizient i.** In der Anwendung der gefundenen Gesetze auf chemische Gleichgewichte durch van 't Hoff ging es indessen auch nicht ohne anfängliche Fehler und Schwierigkeiten ab. Es wurde bereits bemerkt, dass sich die gelösten Elektrolyte nicht wie die indifferenten Stoffe verhalten, sondern grössere Drucke zeigen, die inzwischen durch die Annahme der elektrolytischen Dissociation erklärt worden sind. Zu jener Zeit war dieser Gedanke noch nicht vorhanden und van 't Hoff half sich, wie gleichfalls schon erwähnt, durch die Hinzufügung eines Koeffizienten i zur Konstanten der Gasgleichung, welcher das Verhältnis zwischen dem theoretischen und dem wirklichen osmotischen Drucke darstellt (I, 795). Diesen Koeffizienten i nahm er, da er über seine Her-[illegible] nitteln konnte, in die Gleichgewichtsgleichung hinein, [illegible] elle der für Gase gültigen Form

$$\frac{C_{,,}^{n_{,,}}}{C_{,}^{n_{,}}} = K,$$

wo $C_{,}$ und $C_{,,}$ die beiden Konzentrationen (es ist der Einfachheit wegen eine Reaktion zwischen nur zwei verschiedenen Stoffen angenommen worden) und $n_{,}$ und $n_{,,}$ die Molekelzahlen in der Reaktionsgleichung sind, die verwickeltere Form erhielt

$$\frac{C_{,,}^{i_{,,}n_{,,}}}{C_{,}^{i_{,}n_{,}}} = K.$$

Es sind also die Konzentrationen nicht nur auf die durch die Molekelzahl gegebene Potenz erhoben worden, sondern ausserdem noch auf die Potenz der „isotonischen Koeffizienten". Wie sich später zeigen wird, ist diese Art, die Abweichung der Elektrolyte von den Gasgesetzen zu berücksichtigen, unrichtig, und es müssen die entsprechenden Gleichgewichtsgleichungen von vornherein anders angesetzt werden, indem die Ionen als selbständige Molekeln in Rechnung gebracht werden.

Für die Psychologie der Wissenschaft ist es nicht ohne Interesse, dass nicht nur van 't Hoff die damaligen Formeln an verschiedenen vorhandenen Versuchen bestätigen konnte, sondern dass auch andere Forscher[1]) die Ergebnisse ihrer Beobachtungen genügend durch diese Theorie darzustellen vermochten.

Die von van 't Hoff bei dieser Gelegenheit gegebenen Methoden zur Bestimmung des Koeffizienten i haben demgemäss nicht die vorausgesetzte Beziehung auf die Lehre vom allgemeinen chemischen Gleichgewicht und können daher hier übergangen werden. Nur auf den in erster Linie gegebenen Beweis, dass für die Gase, die bei der Absorption in Wasser dem Henryschen Gesetz folgen (I, 613), der Koeffizient i gleich Eins sein muss, soll mit einigen Worten eingegangen werden. Indem van 't Hoff einen isothermen Kreisprozess durchführt, bei dem einmal die Arbeit auf osmotischem Wege, das anderemal durch die Ausdehnung des Gases gewonnen wird, zeigt er, dass dieser zu der Formel führt:

$$\frac{C_{,,}}{C_{,}^{i}} = \text{const.},$$

wo $C_{,,}$ sich auf das Gas, $C_{,}$ auf die Lösung bezieht. Da nun das Gesetz von Henry besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen von Gas und Lösung konstant ist, so folgt, dass für diese Gase $i = 1$ sein muss.

Im übrigen enthält die Abhandlung den thermodynamischen Beweis, der in dem früheren Werke bereits gegebenen Formel des chemischen Gleichgewichts

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

[1]) *Landolt*, Sitzungsber. Berl. Akad. 1885, 215.

(S. 153) und im Zusammenhange damit eine erneute Darstellung der aus ihr zu ziehenden Schlüsse. Von diesen sei nur der letzte erwähnt, der sich auf das elektrochemische Gleichgewicht bezieht. Ähnlich der Darlegung auf S. 161 lässt sich jedes chemische Gleichgewicht in ein elektrisches übersetzen (unter welchen Bedingungen, hat van 't Hoff allerdings nicht genauer bestimmt), und daher lassen sich umgekehrt für elektrisch bestimmte Gleichgewichtszustände die entsprechenden Konzentrationsverhältnisse angeben, welche die elektromotorische Kraft gleich Null machen würden. Eine demgemäss ausgeführte Rechnung ergiebt, dass im Daniell-Element die Konzentration der Zinklösung etwa 10^{40} mal grösser sein müsste, als die der Kupferlösung, damit die elektromotorische Kraft Null wird. Es ist dies eine sehr merkwürdige Vorausnahme der später durch Nernst auf dem Boden der Dissociationstheorie erlangten Auffassung der Voltaschen Kette (II, 1, 948); auch der Zahlenwert stimmt mit dem dort gegebenen überein.

In dem hier geschilderten Zustande war van 't Hoffs Theorie der Lösungen wie in manchen anderen Beziehungen, so auch darin der Theorie von Arrhenius ähnlich, dass beide zwar auf viele Thatsachen ein neues und überraschendes Licht warfen, und Beziehungen erkennen liessen, die bis dahin kaum vermutet worden waren, dass aber gleichzeitig beiden noch je eine grosse und fundamentale Schwierigkeit anhaftete, von deren Beseitigung offenbar ihr weiteres wissenschaftliches Schicksal abhing. Bei van 't Hoff war es der Koeffizient i, bei Arrhenius die Frage nach dem Unterschiede zwischen den aktiven und den nicht aktiven Molekeln der Elektrolyte. Es ist eine Thatsache von nicht geringem Interesse, dass die Beseitigung beider Schwierigkeiten g l e i c h z e i t i g gelang: die Erklärung der Aktivität war gleichzeitig die Erklärung für das Wesen des Koeffizienten i. Seit jenem, 1887 durch Arrhenius bewirkten Fortschritte ist die weitere Entwicklung beider Theorien eine völlig gemeinsame geworden, und es ist nicht leicht zu sagen, welche von ihnen durch die andere eine grössere Förderung erfahren hat.

4. Die Theorie der freien Ionen. Die von Arrhenius drei Jahre nach seiner ersten Abhandlung gegebene Erklärung des Unterschiedes zwischen den aktiven und nichtaktiven Molekeln der Elektrolyte, die darin gipfelte, d a s s d i e a k t i v e n M o l e k e l n i n d e r L ö s u n g i n i h r e [illegible] s i n d [1]), während die inaktiven die gewöhnlich an-
[illegible] haben, war, wie schon bemerkt, eher ge-

eignet, die Kritiker abzuschrecken, als sie zur Annahme der so verbesserten Theorie zu ermutigen. Hatte doch Arrhenius selbst in seiner Arbeit von 1884, ähnlich wie früher Hittorf, die Schwierigkeiten erörtert, welche die Beantwortung der Frage findet, wie die Ionen der Elektrolyte bei ihren entgegengesetzten Bewegungen durch das Lösungswasser ihre Wanderung ausführen können, ohne inzwischen auf das Wasser zu wirken, wie sie es im freien Zustande thun. Die gelegentlich geäusserte Vermutung, ihre Geschwindigkeit könne so gross sein, dass z. B. das Natriumion in einer Kochsalzlösung keine Zeit fände, auf das Wasser zu wirken, wurde hinfällig, da nach den Rechnungen von Kohlrausch (II, 1, 718) sich die Geschwindigkeit der Ionen unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr klein ergiebt, viel kleiner, als etwa die Geschwindigkeit, mit welcher eine Kugel von metallischem Natrium über das Wasser tanzt. Nun sollte nicht nur angenommen werden, dass etwa hie und da eine Molekel sich in die Ionen trennt, die durch ihre sofortige Verbindung mit benachbarten Ionen jener Einwirkung entgehen könnten, sondern Arrhenius verlangte, dass auch die keinen elektrolytischen Einflüssen ausgesetzte Lösung freie Ionen enthalten sollte, und dazu nicht etwa in verschwindend geringer Menge, sondern derart, dass meist der grössere Teil des gesamten Elektrolyts in Ionen gespalten ist.

Der Weg, auf welchem Arrhenius zu dieser Ansicht gelangte, war über die Theorie von van't Hoff gegangen. Durch deren 1886 in den Schriften der Stockholmer Akademie erfolgte Veröffentlichung (S. 183) war ihm ihr Inhalt vielleicht näher getreten, als es sonst der Fall gewesen wäre, und er bemerkte die auffallende Beziehung, dass alle Stoffe, welche in jener Theorie mit dem unerklärten Koeffizienten i behaftet waren, aktive Elektrolyte sind, während umgekehrt alle Nichtelektrolyte sich normal verhalten und einen ihrer Molekulargrösse entsprechenden osmotischen Druck[1]) aufweisen. Es musste somit ein Zusammenhang zwischen jenen Abweichungen und der Thatsachen der elektrischen Leitfähigkeit bestehen, und diesen Zusammenhang sah Arrhenius darin, dass beide Erscheinungen von der Dissociation der Elektrolyte in ihre Ionen herrühren. Zerfällt z. B. Kaliumchlorid in seine Ionen Kalium und Chlor, so muss es den doppelten osmotischen Druck ausüben, wie auch die Erfahrung zeigt, und es muss gleichzeitig ein elektrolytischer Leiter sein, da die

[1]) Es ist hier von den Fällen abgesehen, in denen zu grosse Molekulargewichte beobachtet worden sind, da sie wegen der möglichen und wahrscheinlichen Polymerisierung keine prinzipiellen Erklärungsschwierigkeiten bieten.

Leitung nur durch frei bewegliche, d. h. thatsächlich freie Ionen bewirkt werden kann.

Ganz abgesehen von allen Vorstellungen über die Möglichkeit einer solchen Dissociation konnte alsbald dieser Gedanke einer sehr eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen werden. Denn sie brachte zwei Grössen in Zusammenhang, zwischen denen ein solcher bis dahin nicht vermutet worden war: die Abweichungen von dem Gesetz von van't Hoff und die elektrische Leitfähigkeit. Ist nämlich α der Aktivitätskoeffizient, d. h. das Verhältnis der dissociierten Molekeln zu der ursprünglichen Anzahl der unzersetzten Molekeln, so ist die thatsächliche Anzahl von Molekeln gleich $(1-\alpha)$ unzersetzten und $k\alpha$ zersetzten, wenn k die Anzahl Ionen bezeichnet, in die eine Molekel zerfällt (also z. B. $k = 2$ bei Chlorkalium, KCl). Die Summe beider, oder $1 + (k-1)\alpha$ ist die Zahl der Molekeln, welche wirklich an Stelle der einen unzersetzten Molekel vorhanden sind, und stellt somit auch das Verhältnis des wirklichen osmotischen Druckes zu dem aus der Formel berechneten, oder van't Hoffs Koeffizienten i dar. Nun ist aus den früheren Darlegungen bekannt, dass man i auf verschiedene Weise, am leichtesten aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmen kann; solche Bestimmungen lagen Arrhenius seitens Raoults und anderer Forscher vor, während andererseits die gleichen Stoffe auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht waren, so dass er in ziemlich weitem Umfange vergleichen konnte, wie weit der Koeffizient i mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten Werte von $1 + (k-1)\alpha$ übereinstimmte. Hierbei ist α gleich dem Quotienten der gemessenen Leitfähigkeit zu der bei unendlich grosser Verdünnung zu setzen.

Es ist bereits an früherer Stelle (II, 1, 655) gezeigt worden, in welchem Masse sich diese Entwicklung von Arrhenius mit den Thatsachen in Übereinstimmung erwies, und ebenso sind die Schwierigkeiten beseitigt worden, die sich der Annahme freier Ionen in den Lösungen entgegenzustellen schienen. Während bezüglich der elektrochemischen Fragen, die sich an die neue Theorie knüpften, auf die früheren Darlegungen verwiesen werden muss, ist hier der Einfluss darzulegen, welchen sie auf die Entwicklung der Verwandtschaftslehre genommen hat.

5. **Die Anwendung der Gasgesetze auf die freien Ionen.** Waren die Elektrolyte in der That in Ionen dissociiert, so mussten unter Vor- [illegible] 'er Giltigkeit der Gesetze van't Hoffs die für die Gas- [illegible] Horstmann und insbesondere Gibbs entwickelten Glei- [illegible] e Elektrolyte Giltigkeit haben. Die ganze hoch- [illegible] den chemischen Gleichgewichten zwischen idealen

Gasen fand eine unmittelbare Anwendung auf den Fall der elektrolytischen Dissociation, und eine unabsehbare Reihe der verschiedensten Möglichkeiten war bestimmten zahlenmässigen Gesetzen unterworfen.

In Arrhenius erster Abhandlung findet sich noch kein Hinweis auf diesen Ausbau seiner Lehre, doch wurde ein solcher alsbald nach der Veröffentlichung jener Abhandlung fast gleichzeitig durch W. Ostwald[1]) und M. Planck[2]) ausgesprochen; während aber der letztere keine geeigneten Beobachtungen zur Verfügung hatte, um seinen Schluss zu bewahrheiten, besass der erstere in seinen Messungen über die elektrische Leitfähigkeit organischer Säuren ein reichhaltiges Material, welches in einem weiteren Umfange das Gleichgewichtsgesetz bestätigte, als es bis dahin an irgend einem anderen Thatsachengebiete möglich gewesen war.

Prinzipiell unterscheidet sich die Theorie des Ionen-Gleichgewichts nur dadurch von den bisher erörterten allgemeinen Gleichgewichten, dass die molekularen Konzentrationen der Ionen nicht mehr vollkommen unabhängig sind, sondern der Bedingung unterliegen, dass die Konzentrationen der positiven und der negativen Ionen einander gleich sein müssen. Praktisch bedingt diese Einschränkung nirgend eine besondere Vorsicht in der Behandlung der Aufgaben; denn da es überhaupt nicht möglich ist, positive oder negative Ionen allein zu handhaben, sondern unsere Reagentien ohne Ausnahme von vornherein jene Bedingung erfüllen, so entsprechen auch alle Reaktionsgleichungen, die einen thatsächlichen Vorgang darstellen, dieser Einschränkung. Da andererseits die Ionen ebenso individuell wirken, wie die nichtdissociierten Stoffe, d. h. kein Ion ein anderes ohne Änderung in einem chemischen Gleichgewichte vertreten kann, so haben wir die Möglichkeit, jede beliebige Konzentration eines bestimmten Ions hervorzubringen, ohne die eines bestimmten anderen Ions verändern zu müssen, indem wir das fragliche Ion zugleich mit einem entgegengesetzten indifferenten, d. h. an der betrachteten Reaktion sich nicht beteiligenden Ion in das Gebiet bringen. Wenn auch hierdurch, streng genommen, der Zustand des Gebildes anders verändert wird, als wenn nur die fragfraglichen Ionen vorhanden wären, so lässt sich doch bei verdünnten Lösungen häufig diese Veränderung als von zweiter Ordnung ansehen, und somit für die erste Annäherung vernachlässigen.

Der einfachste Fall, welcher hier vorliegt, ist der der Dissociation eines Stoffes in zwei Ionen. Der Reaktionsgleichung gemäss

$$M \rightleftarrows I' + I'',$$

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 2, 36 und 270. 1888.

[2]) Wied. Ann. 34, 147. 1888.

wo M die Konzentration des unzersetzten Stoffes, I′ und I″ die der beiden Ionen bedeutet, haben wir für das chemische Gleichgewicht

$$I' . I'' = M . \text{const.}$$

oder, da die Konzentration der beiden Ionen gleich sein muss[1]), indem wir von der nichtdissociierten Substanz ausgehen,

$$\frac{I^2}{M} = \text{const.},$$

wo mit I die gleiche Konzentration der beiden Ionen bezeichnet wird.

Bezieht man die Gleichung auf ein Mol des Elektrolytes, und bezeichnet den dissociierten Bruchteil mit α, so wird $I' = I'' = \frac{\alpha}{V}$, $M = \frac{(1-\alpha)}{V}$, wo das V das Volum ist, und dadurch erhalten wir die Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV,$$

wo K eine Konstante ist.

Zur Prüfung dieser Gleichung dient die Messung der molekularen Leitfähigkeit. Wie aus den früheren (II, 1, 656) Darlegungen hervorgeht, stellt die molekulare Leitfähigkeit (abgesehen von sekundären Grössen, die später Erwähnung finden sollen), verglichen mit ihrem Grenzwerte, den Bruchteil dissociierter Substanz dar, d. h. es ist

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}.$$

Führt man diese Substitution aus, so ergiebt sich die Form der Gleichung, in welcher sie unmittelbar für den Vergleich mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen benutzt werden kann,

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} = KV.$$

Die Prüfung dieses Gesetzes an den Lösungen organischer Säuren hat es in einem ungemein weiten Umfange bestätigt. (Bei sehr stark dissociierten Stoffen erleidet es Ausnahmen, welche noch nicht erklärt worden sind, vgl. II, 1, 694.) Die in der Gleichung auftretende Konstante K ist das von der Verdünnung unabhängige Mass für die „Affinität" der Säure, und alle Fragen, welche sich auf chemische Gleichgewichte beziehen, bei denen sie beteiligt ist, lassen sich aus der Kenntnis dieser Grösse beantworten. Insbesondere erfährt die S. 165

---

[1]) Wir werden alsbald Fälle kennen lernen, in denen I′ von I″ verschieden gemacht wird.

dargelegte Thatsache, dass die verschiedenartigsten Wirkungen der Säuren immer demselben Koeffizienten proportional sind, ihre einfache Deutung: die Wirkungen sind der Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen proportional, welche allen Säuren gemeinsam sind, und die verschiedenen Anionen der Säure haben mit dem Vorgange nichts zu thun. Deshalb kann immer eine Säure eine andere in allen solchen Wirkungen mit gleichem Erfolge vertreten, wenn nur die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung die gleiche ist.

Die Zahl der Anwendungen, zu denen diese Einsicht geführt hat, ist fast unübersehbar und wird täglich vermehrt. Bezüglich einzelner Fälle muss daher auf spätere Darlegungen verwiesen werden.

6. **Die Theorie der isohydrischen Lösungen.** Arrhenius zeigte bald darauf[1]), dass auch noch andere Erscheinungen durch die gleichen Gesetze dargestellt werden können, indem er dem bisher allein behandelten Falle eines einzigen Elektrolyten den weiteren hinzufügte, dass mehrere Elektrolyte gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind. Über diese Frage hatte er bereits ein Jahr früher[2]) Versuche angestellt, indem er das Verhalten gemischter Elektrolyte bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit einer systematischen Untersuchung unterzogen, und auf einige empirische Gesetze zurückgeführt hatte. Diese Gesetze kamen darauf hinaus, dass zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Ion, z. B. zwei Säuren, die beide das Ion Wasserstoff enthalten, sich gegenseitig in der Lösung beeinflussen, so dass die gemeinsame Leitfähigkeit verschieden von der ist, die sich aus den Einzelwerten der Bestandteile nach der Mischungsregel berechnet. Nur eine bestimmte Lösung liess sich im allgemeinen zu einer gegebenen Lösung eines anderen gleichionigen Elektrolyts ermitteln, welche einen solchen Einfluss nicht äussert; solche Lösungen hatte Arrhenius isohydrische genannt. Es hatte sich ferner ergeben, dass zwei Lösungen, die in einem bestimmten Verhältnisse isohydrisch waren, es auch in allen anderen Verhältnissen sind, und dass zwei Lösungen, die einer dritten isohydrisch sind, es auch unter einander sind. Isohydrische Säuren besitzen meist ein ziemlich gleiches spezifisches (nicht molekulares) Leitvermögen; für isohydrische Lösungen einer Säure und ihres Salzes trifft dies aber nicht zu, vielmehr ist das Leitvermögen der Säure viel grösser, als das der isohydrischen Salzlösung.

Als nun Arrhenius die Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion anwendete, er-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 284. 1888.

[2]) Wied. Ann. 30, 51. 1887.

gab sich, dass diese zu ganz denselben Folgerungen führten, welche er empirisch gefunden hatte. Zunächst liess sich nachweisen, dass zwei derartige Lösungen dann isohydrisch sind, wenn die Konzentration des gemeinsamen Ions in beiden Lösungen die gleiche ist, denn alsdann ändert sich bei der Vermischung der Dissociationszustand nicht. Die gleiche Rechnung ergiebt, dass diese Beziehung unabhängig von der relativen Menge der beiden Lösungen ist; dass ferner zwei einer dritten isohydrische Lösungen dies auch untereinander sein müssen, geht daraus hervor, dass wenn in zwei Lösungen das fragliche Ion dieselbe Konzentration hat, wie in einer dritten, auch jene beiden Konzentrationen gleich sein müssen.

Diese Überlegungen enthalten insofern einen Fortschritt, als sie zeigen, dass es für das schliessliche Gleichgewicht der Ionen ganz gleichgültig ist, ob diese zuerst derselben Verbindung angehört hatten, oder verschiedenen; es kommt stets nur auf die gesamte Konzentration der Ionen an, und es ist insbesondere auch nicht erforderlich, dass die beiden Arten Ionen, von deren Wechselwirkung das Gleichgewicht abhängt, in äquivalenter Menge (wie bei der einfachen Dissociation) vorhanden sind.

Diese Betrachtungen ergaben alsbald eine sehr bemerkenswerte Anwendung. Durch eine Anzahl früherer Beobachtungen war ermittelt worden, dass die Wirkung der Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze sehr beeinflusst wird, so dass man ganz verschiedene Ergebnisse erhält, je nachdem man reine Säure, oder Säure von gleichem Gehalt, die daneben noch von ihrem eigenen Salze enthält, anwendet. Und zwar erscheint bei starken Säuren die Wirkung verstärkt (eine Erscheinung, die bisher noch keine genügende Erklärung gefunden hat), bei schwachen dagegen verringert. Für diese letzte Thatsache boten nun die Betrachtungen von Arrhenius nicht nur qualitative, sondern auch zahlenmässige Erklärung.

In der Formel für das Dissociationsgleichgewicht eines binären Elektrolyten, z. B. einer Säure, $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV$, bedeutet, wie man sich erinnern wird, α^2 das Produkt aus der Menge der beiden Ionen; $1-\alpha$ ist die Menge des nichtdissociierten Anteils. Setzt man nun zu der Lösung einer wenig dissociierten Säure, wo also α ziemlich klein ist, ein Salz derselben, so wird dadurch die Konzentration des Anions vermehrt, zwar, da die Salze fast alle stark dissociiert sind, um einen verhältnismässig hohen Betrag. Wird die Menge der im Salz zugesetzten ... bezeichnet, so wird jenes Produkt $\alpha'(\alpha' + a)$, wo α' den

nun eintretenden Dissociationsgrad der Säure bezeichnet, und die Gleichung nimmt die Gestalt an $\frac{\alpha'(a+\alpha')}{1-\alpha'}=KV$. Nimmt man der Einfachheit wegen an, dass V, das Gesamtvolum, in beiden Versuchen gleich gemacht wird, so sind die beiden rechten Seiten der Gleichungen einander gleich (K ist die Dissociationskonstante der Säure), folglich müssen es auch die linken sein. Daraus geht hervor, dass α' kleiner als α sein muss, und zwar um so kleiner, je grösser a im Verhältnis zu α ist. Es wird mit anderen Worten die Dissociation einer schwachen Säure durch die Gegenwart ihres Neutralsalzes herabgedrückt, und zwar um so mehr, je schwächer die Säure, und je grösser die relative Menge des Salzes ist.

Ganz dieselben Betrachtungen gelten für den Fall einer schwachen Base, wie Ammoniak; auch deren Dissociation wird durch die Gegenwart eines Ammoniaksalzes entsprechend herabgedrückt werden. Nun hatte Arrhenius[1]) in einer früheren Arbeit über den Einfluss der Neutralsalze auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Basen gefunden, dass diese Geschwindigkeit beim Ammoniak in sehr hohem Masse durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen vermindert wird. Macht man die durch andere Untersuchungen bewiesene Annahme, dass die Geschwindigkeit der Verseifung der Konzentration der Hydroxylionen proportional ist, so erklärt sich dieser Umstand unmittelbar, denn es sind gerade nach Ausweis der Formel die (durch α' gemessenen) Hydroxylionen, deren Menge durch die Gegenwart des Salzes vermindert wird. Und dieser Zusammenhang liess sich nicht nur dem Sinne nach feststellen, sondern die numerische Ausrechnung der Formel unter Benutzung der Leitfähigkeitswerthe für die in Betracht kommenden Stoffe ergab eine völlig genügende numerische Übereinstimmung.

Ausser diesem Ergebnis liessen sich noch andere experimentell gefundene Thatsachen aus der Theorie ableiten. So war festgestellt worden, dass äquivalente Mengen der verschiedensten Ammoniaksalze den gleichen verzögernden Einfluss haben; dies rührt daher, dass sie alle gleich viel Ammoniumionen enthalten und somit ein gleiches a in der Formel ergeben. Ein anderes Ergebnis der Versuche war, dass bei konstantem Salzgehalt die Verseifungsgeschwindigkeit fast unabhängig von der Ammoniakmenge war (während sie ohne Salz annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Ammoniakmenge ist); auch diese Beziehung ergiebt sich unmittelbar aus der Formel. Denn da α' gegen a verschwindet, und

---

[1]) *Zeitschr. f. physik.* Chemie 1, 110. 1887.

$1 - \alpha'$ von Eins nur wenig verschieden ist, so geht der Ausdruck über in $a\alpha' = KV$ und es ändert sich α' proportional dem Volum. Bei starken Basen, wie Kali oder Natron, ist nichts von solchen Erscheinungen zu beobachten, wie sie das Ammoniak aufgewiesen hat; hier ist die Gegenwart der Neutralsalze fast ohne Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit. Auch dies findet in der Theorie seine Begründung, denn diese Basen sind nahezu vollständig dissociiert und ihre Dissocation erleidet, wie eine entsprechende Rechnung zeigt, durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze keine Änderung, die einige Prozente übersteigt.

Zum Schlusse seiner Arbeit wendet sich Arrhenius zu dem allgemeinen Falle, dass in einer Lösung beliebig viele Elektrolyte in beliebiger Zusammensetzung vorhanden sind. Die ausführlichen Rechnungen werden an anderer Stelle gegeben werden; hier soll nur das allgemeine Theorem ausgesprochen werden, in welchem Arrhenius sein Ergebnis ausspricht. Es seien zwei Elektrolyte gegeben, die kein gemeinsames Ion enthalten (konjugierte Elektrolyte); diese werden sich zu zwei anderen umsetzen, und sämtliche nun vorhandenen Elektrolyte haben paarweise ein gemeinsames Ion. Nun denke man sich diese vier Elektrolyte zu solchen Konzentrationen gelöst, dass immer je ein Paar mit gemeinsamem Ion isohydrisch sind, und von diesen Lösungen vier Volume a, b, c, d genommen, zwischen denen die Beziehung besteht

$$ad = bc$$

(a und d, sowie b und c beziehen sich auf konjugierte Elektrolyte, die kein gemeinsames Ion enthalten); es lässt sich alsdann beweisen, dass beim Vermischen dieser Lösungen sich der Dissocationszustand nicht ändert, und alles unverändert bleibt. Daraus geht hervor, dass zwischen den vier Elektrolyten Gleichgewicht besteht, wenn die Konzentrationen ihrer Ionen die Beziehung $ad = bc$ erfüllen, denn da die Lösungen isohydrisch sind, d. h. gleiche Konzentration der entsprechenden Ionen besitzen, so sind die Volumina a, b, c, d proportional den vorhandenen Mengen eben dieser Ionen.

Um diese für zwei entsprechende Paare von Elektrolyten auf beliebig viele auszudehnen, sind ganz ähnliche Betrachtungen anzustellen. Es müssen alle möglichen Elektrolyte in isohydrischen Lösungen genommen werden, und diese sind in solchen Verhältnissen zu mischen, dass die Produkte der Volume der konjugierten Elektrolyte die Be- [illegible] ufweisen. Diese Bedingung kann immer erfüllt werden. [illegible] Betrachtungsweise keine einfache Rechenmethode, [illegible] die Aufgabe zu lösen, und man muss in [illegible] ngsrechnungen greifen.

Es ist sehr bemerkenswert, dass nicht nur dies Ergebnis übereinstimmt mit dem auf der viel unzulänglicheren hypothetischen Grundlage mittelst des unentwickelten Aktivitätsbegriffes früher von Arrhenius gefundenen (S. 171), sondern dass auch der Beweisgang viel von der früheren Form beibehalten hat.

7. **Heterogene Gleichgewichte.** Durch die eben geschilderten Gedanken war das Problem der chemischen Gleichgewichtszustände in homogenen Lösungen von Elektrolyten grundsätzlich gelöst worden, und es handelte sich in der Folge wesentlich um Ausgestaltung dieser Grundlagen. Ein besonders wichtiger Fall lag hier zunächst vor, für dessen Lösung bereits in der älteren Phase der Verwandtschaftslehre wesentliche Momente gefunden worden waren, die Lehre von den heterogenen Gleichgewichten. Hier ist zunächst zu erwähnen, dass Guldberg und Waage den Satz von der konstanten aktiven Masse „unlöslicher" Stoffe ausgesprochen hatten, und dass Arrhenius und van't Hoff die Gleichgewichte solcher Art darauf zurückgeführt hatten, dass von dem festen Stoffe eine bestimmte Menge in Lösung ging, die wie alle bekannten Löslichkeiten von dem Überschusse des festen Stoffes unabhängig war. Wie diese Betrachtung für den Fall eines Salzes, das in Ionen zerfällt, zu erweitern ist, hat 1889 Nernst[1]) gezeigt.

Er fasst den Vorgang der Lösung eines Nichtelektrolyten zunächst, wie viele vor ihm, als dem der Verdampfung vergleichbar auf; durch die inzwischen entwickelte Theorie von van't Hoff ist er aber in die Lage versetzt, an Stelle der annähernden Analogie die völlige Übereinstimmung der entsprechenden Gesetze darzulegen, indem er den festen Stoffen gegenüber dem Lösungsmittel ebenso einen Lösungsdruck (Lösungstension) zuschreibt, wie flüchtige Stoffe dem Raume gegenüber einen Dampfdruck entwickeln.

Liegt nun ein Körper vor, welcher bei der Auflösung in andere teilweise oder vollständig zerfällt, so gelten die Gesetze, welche für die Dissociation fester Stoffe in gasförmige Bestandteile bekannt sind. Im einfachsten Falle, wo sich zwei Dissociationsprodukte in äquimolekularen Mengen bilden, gilt das Gesetz, dass das Produkt der beiden Konzentrationen einen konstanten Wert annehmen muss, wenn Gleichgewicht eintreten soll. Die gesättigte Lösung eines solchen Elektrolyts, z. B. Kaliumchlorat in Wasser, wird also nicht mehr im Gleichgewichte bleiben können, wenn zu der Lösung eine der beiden Ionenarten im Überschusse gefügt wird. So beobachtete Nernst in der That, dass eine solche Lö-

[1]) *Zeitschr. f. phys.* Chemie 4, 372. 1889.

sung sowohl durch den Zusatz von Kalilauge, wie von Natriumchloratlösung gefällt wurde, während die Lösungen anderer Salze, die kein gemeinsames Ion enthielten, ohne Einfluss waren. An Lösungen von Silberacetat liess sich die geforderte Beziehung mit ziemlicher Annäherung sogar quantitativ nachweisen. Auch zeigte sich hier noch eine besonders schlagende Bestätigung der Theorie: während die gesättigten Lösungen von Silberacetat durch andere Acetate, z. B. das Natriumsalz gefällt wurden, war freie Essigsäure ohne Einfluss. Dies rührt daher, dass die Säure nur in sehr geringem Grade dissociiert ist (und ihre Dissociation durch die Gegenwart des Silberacetats noch herabgedrückt wird); durch den Zusatz der Säure werden daher die Acetionen nicht merklich vermehrt, und demgemäss tritt auch keine fällende Wirkung ein. Dass nicht die freie Säure an dem Ausbleiben der Fällung schuld war, liess sich dadurch beweisen, dass andere schwerlösliche Salze, deren Säuren stark dissociiert sind, durch diese gefällt werden, wie z. B. Baryumnitrat durch Salpetersäure.

Am Schlusse seiner Abhandlung erwähnt Nernst, dass ähnliche Betrachtungen auch auf den Fall Anwendung finden, dass das heterogene Gleichgewicht nicht zwischen einer flüssigen und einer festen Phase besteht, sondern zwischen zwei flüssigen, z. B. bei zwei miteinander unvollkommen mischbaren Lösungsmitteln. So lasse sich beispielsweise eine Molekulargewichtsbestimmung in ganz gleicher Weise auf die Verminderung der Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer anderen, wie auf die Verminderung des Dampfdruckes durch den Zusatz eines in die andere Phase nicht übergehenden Stoffes begründen. Doch hat er sich zunächst mit dieser Andeutung begnügt, und die weitere Ausführung dieses Gedankens erst später[1]) bewerkstelligt, wobei sich herausstellte, dass ähnliche Ansichten nebst den wichtigsten Schlüssen bereits früher von P. Aulich[2]), wenn auch nur brieflich (im Herbst 1887) geäussert worden waren.

In dieser Arbeit zeigt nun Nernst, dass unter der Voraussetzung der drei Gesetze: des Henryschen Absorptionsgesetzes in seiner erweiterten Form, des Daltonschen Mischungsgesetzes (nach welchem jede Stoffart so wirkt, als sei sie allein vorhanden) und des dritten Gesetzes, dass Ionen wie selbständige Stoffe zu betrachten sind, sich alle Fragen des heterogenen Gleichgewichts allgemein behandeln lassen. An Erscheinungen der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungs-

f. phys. Chemie 6. 16. 1890 und 8, 110. 1891.
1891.

mitteln, und den ganz analogen der Verdampfung eines Gemisches flüchtiger Stoffe wird entwickelt, wie nicht nur unter der Voraussetzung, dass der Molekularzustand in beiden Phasen der gleiche sei, sich die bekannten einfachen Verhältnisse ergeben, sondern auch beim Aufgeben dieser Voraussetzung scheinbar sehr verwickelte und widersprechende Beobachtungsergebnisse eine einfache und zahlenmässig kontrollierbare Deutung erfahren. Insbesondere springt die besondere Rolle des Wassers in dem Hervorbringen der elektrolytischen Dissociation sehr deutlich hervor; weil in anderen Lösungsmitteln die Dissociation so gut wie Null ist, so erfolgt die Verteilung eines teilweise dissociirten Elektrolyts in der Weise, dass nur der nicht dissociierte Anteil eine Teilung erfährt, während der dissociierte praktisch vollständig in der wässerigen Phase verbleibt. Die dadurch scheinbar entstehende grosse Veränderlichkeit des Teilungskoeffizienten, welcher zufolge beispielsweise Salicylsäure aus konzentrierter Lösung zu einem grossen Teile aus Wasser in Benzol übergeht, während in sehr verdünnter Lösung sich das Verhältnis umkehrt, findet nicht nur ihre vollständige Erklärung, sondern die Versuche können sogar dazu benutzt werden, um den Dissociationskoeffizienten solcher Stoffe zu bestimmen und das Verdünnungsgesetz (S. 191) zu prüfen.

Durch die in den letzten Paragraphen geschilderten einzelnen Fortschritte wurde die Theorie der freien Ionen mit der bis dahin bestehenden Lehre vom chemischen Gleichgewicht vollständig vereinigt, und sie hat auch hier ihre überall bewährte klärende und fördernde Wirkung in weitestem Masse bethätigt. In der Folge wird sich vielfache Gelegenheit ergeben, zu zeigen, wie nur durch diese Theorie ein volles Verständnis der Erscheinungen ermöglicht und die Beseitigung von Widersprüchen bewerkstelligt werden konnte. Ihre Bedeutung auf diesem Gebiete ist nicht geringer anzuschlagen, als in der Elektrochemie, und hier wie dort sind neben den gelösten Aufgaben noch zahllose andere vorhanden, die der Lösung harren, nicht weil sie mit den gegenwärtigen Mitteln unlösbar wären, sondern weil die Fruchtbarkeit der neuen Anschauungen zu gross gewesen ist, als dass die wenigen Arbeiter auf dem Gebiete bisher im Stande gewesen wären, die reife Ernte unter Dach zu bringen.

Zweites Buch.

Chemische Dynamik.

Erstes Kapitel. Chemische Kinetik.

1. **Älteste Versuche.** Wie alles Geschehen in der Natur erfordert auch jeder chemische Vorgang eine bestimmte Zeit, um sich zu vollziehen. Diese kann Bruchteile einer Sekunde und Jahre, ja Jahrtausende betragen, je nach der Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, nach dem Mittel, in welchem der Vorgang stattfindet, nach der Menge der wirkenden Stoffe in der Volumeinheit und endlich nach der Temperatur.

Die Gesetze, nach welchen chemische Vorgänge verlaufen, sind erst in jüngster Zeit im Zusammenhange studiert worden, wenn auch einzelne Arbeiten über diesen Gegenstand ziemlich weit zurückreichen. C. F. Wenzel hat schon 1777 [1]) aus der Zeit, welche verschiedene Metalle zur Auflösung in einer Säure brauchen, einen Schluss auf ihre Verwandtschaft zu dieser gezogen, und giebt an, dass die erforderliche Zeit in dem Verhältnis zunimmt, wie man die Säure verdünnt. „Denn wenn ein Saueres in einer Stunde eine Drachma von Kupfer oder Zink auflöset, so braucht ein halb so starkes Saueres zwei Stunden dazu, wenn nämlich die Flächen und Wärme in allen diesen Fällen einander gleich bleiben." [2])

Ähnliche Gesichtspunkte stellt Berthollet in seiner Statique chimique [3]) auf. Auch er betont zunächst, dass ein chemischer Vorgang um so schneller sich vollzieht, je grösser die wirksamen Kräfte sind. Gleichzeitig aber hebt er hervor, dass durch den Verlauf des Vorganges selbst eine Ursache gegeben ist, welche denselben um so mehr verlangsamt, je mehr er sich seinem Ende nähert. Denn mit der Abnahme der wir-

---

[1]) Lehre v. d. Verwandtschaft, Dresden 1777, S. 28.
[2]) a. a. O. S. 30.
[3]) I, 409.

kenden Stoffe, welche eine Folge ihrer Wechselwirkung ist, nimmt die Energie dieser gleichzeitig ab, und Vorgänge, welche schnell und stürmisch begonnen haben, beendigen sich langsam und ruhig. Berthollet vergleicht diese Vorgänge mit dem Temperaturausgleich zwischen zwei verschiedenen warmen Körpern und braucht für sie das Wort Fortpflanzung (propagation) der chemischen Wirkung, nach Analogie der Fortpflanzung der Wärme. Er dehnt diese Analogie noch weiter aus, indem er den Stoffen eine spezifische „chemische Leitfähigkeit" zuschreibt, wie sie eine spezifische Wärmeleitfähigkeit besitzen.

Bemerkenswert ist endlich, dass Berthollet das von Newton aufgestellte Gesetz der Temperaturausgleichung, nach welchem der Übergang der Wärme in jedem Augenblick proportional der vorhandenen Temperaturunterschiede erfolgt, nach einem Hinweis auf den entsprechenden Verlauf des chemischen Vorganges, ausführlich auseinandersetzt. Es liegt hier eine merkwürdig genaue Vorahnung der thatsächlichen Verhältnisse vor, über die Berthollet keinerlei Massbestimmungen besass.

2. **Die Reaktionsgeschwindigkeit.** Für das Verhältnis der bei einem chemischen Vorgange umgewandelten Stoffmenge zu der Zeit, in welcher die Umwandlung erfolgte, hat weder Wenzel noch Berthollet einen scharf definierten Begriff aufgestellt. Dies geschah erst durch Wilhelmy[1]), welcher die allgemeinen, von den älteren Autoren aufgestellten Grundlagen in mathematische Fassung brachte, ohne, wie es scheint, von jenen Kenntnis zu haben. Wilhelmy untersuchte die Einwirkung verschiedener Säuren auf Rohrzucker. Dieser nimmt bekanntlich, wenn er in wässeriger Lösung mit irgend welchen Säuren zusammengebracht wird, Wasser auf und zerfällt in Dextrose und Lävulose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$. Dabei ändert sich das optische Drehvermögen sehr stark, und man kann aus dem zu irgend welchen Zeiten gemessenen Werte desselben die Menge des umgewandelten Zuckers leicht berechnen. Letzterer ist der einzige Stoff, welcher hier chemische Änderungen erfährt; die vorhandene Säure bleibt, obwohl ohne sie die „Inversion" des Zuckers nicht stattfindet, unverändert.

Wilhelmy macht nun die Voraussetzung, dass unter sonst gleichbleibenden Umständen die Menge des in einem Zeitelement sich umwandelnden Zuckers proportional der eben vorhandenen Menge unveränderten Zuckers ist. Die Annahme ist das vollständige Analogon der Newtonschen Annahme für die Wärmeleitung. Sie lässt sich als ein

---

[1]) Pogg. 81, 413 und 499. 1850. — Klassiker der exakten Wissensch. 29. Leipzig 1891.

Einzelfall des allgemeinen Prinzips auffassen, dass in jedem Falle die Geschwindigkeit, mit welcher ein in Umwandlung irgend welcher Art begriffenes Gebilde sich dem Gleichgewichtszustande nähert, dem Abstande von diesem Zustande proportional ist. Allgemein lässt sich dieser „Abstand“ durch den Intensitätsunterschied der in Frage kommenden Energie, gemessen von dem augenblicklichen Werte bis zu dem des Gleichgewichts, definieren. Die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten von diesem Standpunkte aus wird weiter unten erörtert werden.

Sei A die ursprüngliche Zuckermenge, und sei zur Zeit ϑ die Menge x umgewandelt, so ist das Verhältnis der im Zeitelement $d\vartheta$ umgewandelten Menge dx zu dieser Zeit gegeben durch

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A - x),$$

wo $A - x$ der nicht verwandelte Rest des Zuckers, und k eine Konstante ist. Der Quotient $\frac{dx}{d\vartheta}$ soll die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges, oder die Reaktionsgeschwindigkeit genannt werden. Wilhelmys Annahme ist also die, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke der Menge reaktionsfähigen Stoffes in dem unveränderlichen Volum, oder seiner Konzentration proportional ist.

Um die Stichhaltigkeit dieser Annahme zu entscheiden, muss man die Gleichung integrieren. Sie giebt

$$-\ln(A - x) = k\vartheta + \text{const.},$$

wo ln den natürlichen Logarithmus bedeutet. Zur Bestimmung der Konstanten setzen wir fest, dass die Zeit von dem Augenblicke gezählt werde, wo die Zuckerlösung mit der Säure in Berührung kommt. Es ist dann gleichzeitig $x = 0$ und $\vartheta = 0$. Unter dieser Bedingung wird $\text{const.} = -\ln A$ und wir haben

$$\ln A - \ln(A - x) = k\vartheta$$

oder

$$x = A(1 - e^{-k\vartheta}),$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Will man die oben erwähnte Voraussetzung für den Anfang der Zählung nicht machen, so sei die Zeit der ersten Messung ϑ_0, und es werde alsdann der Wert x_0 gefunden. Alsdann ergiebt die Elimination

anten

$$- x_0) - \ln(A - x) = k(\vartheta - \vartheta_0),$$

nd für die Rechnung nicht unbequemer ist.

Auch rechnet man bequemer mit dekadischen Logarithmen. Da diese das 0·4343-fache der natürlichen sind, so ergiebt sich bei beiderseitiger Multiplikation mit diesem Faktor

$$\log(A - x_0) - \log(A - x) = 0{\cdot}4343\, k\, (\vartheta - \vartheta_0),$$

wo unter log dekadische Logarithmen zu verstehen sind.

Wilhelmy hat seine Gleichung durch den Versuch geprüft. Indem er eine Reihe zusammengehöriger Werte von x und ϑ beobachtete, wobei x aus den im Polarisationsapparat gemessenen Drehungswinkeln berechnet wurde, erhielt er folgende Tabelle.

ϑ	Drehungswinkel	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	46·75	—	—
15	43·75	0·0204	0·001360
30	41·00	0·0399	0·001330
45	38·25	0·0605	0·001344
60	35·75	0·0799	0·001332
75	33·25	0·1003	0·001337
90	30·75	0·1217	0·001352
105	28·25	0·1441	0·001371
120	26·00	0·1655	0·001379
150	22·00	0·1981	0·001321
180	18·25	0·2480	0·001378
210	15·00	0·2880	0·001371
240	11·50	0·3358	0·001399
270	8·25	0·3851	0·001425
330	2·75	0·4843	0·001465
390	— 1·75	0·5842	0·001499
450	— 4·50	0·6611	0·001471
510	— 7·00	0·7447	0·001463
570	— 8·75	0·8142	0·001431
630	— 10·80	0·8735	0·001386
∞	— 18·70	—	—

Der Drehungswinkel für die Zeit $\vartheta = 0$ ist der der ursprünglichen Zuckerlösung, der zur Zeit $\vartheta = \infty$ der Drehungswinkel derselben Zuckerlösung nach vollständiger Inversion. Da die Zuckermenge dem Drehungswinkel proportional ist, so ist $A = 46{\cdot}75 + 18{\cdot}70 = 65{\cdot}45$, und x gleich 46·75 minus dem jeweilig beobachteten Drehungswinkel zu setzen. Ich habe die im Original nicht vollständig durchgeführte Berechnung des Ausdruckes $\log \frac{A}{A - x}$ ausgeführt, wobei ich mich statt der natürlichen Logarithmen Briggischer bedient habe, da beide proportional sind und es hier nur auf die Verhältnisse ankommt. Die letzte Spalte zeigt die

Grösse $k = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A - x}$, welche der Theorie nach konstant sein soll. Die Forderung findet sich annähernd erfüllt; das Anwachsen der Werte bis $\vartheta = 390$ und ihre Abnahme darüber hinaus erklärt sich völlig aus der wechselnden Temperatur, welcher die Lösung ausgesetzt war. Diese betrug anfangs 15·5°, war bei $\vartheta = 360$ auf 18° gestiegen und nahm schliesslich wieder bis auf 14·5° ab.

Später sind ähnliche Versuche von Fleury [1]) mit gleichem Resultate ausgeführt worden, und in neuerer Zeit hat Ostwald [2]) eine grosse Zahl derartiger Bestimmungen zu anderen Zwecken gemacht, welche alle das gleiche ergaben.

3. **Weitere Fälle.** Es fragt sich nun, ob das für den Rohrzucker gefundene Ergebnis, wie Wilhelmy annahm, eine allgemeine Bedeutung hat. Der Versuch hat diese Frage in bejahendem Sinne entschieden. Wo immer ein dem geschilderten ähnlicher Vorgang verläuft, indem ein einziger bestimmter Stoff zeitliche Änderungen erfährt, wobei die äusseren Umstände, zunächst die Temperatur, und namentlich auch die homogene Beschaffenheit des Mittels, in welchem der Vorgang vor sich geht, unverändert bleiben, gilt dasselbe logarithmische Gesetz. Von Bestätigungen dafür seien die folgenden angeführt.

Chlorwasser verwandelt sich unter dem Einflusse des Lichtes in Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist bei konstanter Lichtstärke proportional der jeweilig vorhandenen freien Chlormenge, wie das C. Wittwer gezeigt hat. Die Zahlenbeispiele dafür sind bereits an einem früheren Orte (II, 1, 1034) angeführt.

Harcourt und Esson zeigten 1865 [3]), dass auch ganz andere Vorgänge demselben Gesetz folgen. Wenn übermangansaures Kali mit einem grossen Überschuss von Oxalsäure reduziert wird, so verschwindet es gleichfalls der logarithmischen Formel gemäss. Die nachfolgende Tabelle bezieht sich auf ein Gemenge von $KMnO^4 + 7\,MnSO^4 + 54\,C^2O^4H^2$ in viel Wasser gelöst, die Temperatur war 16° C.

ϑ (Minuten)	x	$\log \frac{A}{A - x}$	0·4343 k
0	0	—	—
2	5·2	0·0232	0·0116
5	12·1	0·0560	0·0112
8	18·7	0·0899	0·0112

[1]) [illegible] ch. ph. (5) 7. [illegible] 1876.
[2]) [illegible] (2) [illegible]

ϑ (Minuten)	x	$\log \frac{A}{A-x}$	0·4343 k
11	25·1	0·1255	0·0114
14	31·3	0·1630	0·0116
17	36·0	0·1938	0·0115
27	50·7	0·3072	0·0114
31	56·0	0·3565	0·0115
35	60·9	0·3979	0·0114
44	68·4	0·5003	0·0114
47	71·7	0·5482	0·0117
53	75·8	0·6162	0·0116
61	79·8	0·6946	0·0114
68	83·0	0·7696	0·0113
∞	100·0	—	—

Die Einheit von x ist von den Autoren so gewählt, dass $A = 100$ ist; auch hier sind von mir zur Berechnung[1]) Briggische Logarithmen statt der natürlichen benutzt worden. Die Übereinstimmung der Konstanten k ist befriedigend.

Ähnliche Ergebnisse gab die von denselben Autoren später[2]) durchgeführte Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffhyperoxyd und Jodwasserstoff:

$$H^2O^2 + 2HJ = 2H^2O + 2J.$$

Statt der genannten Reagentien kam ein Gemenge von Natriumhyperoxyd, Schwefelsäure und Jodkalium zur Verwendung, wobei die Versuche so geführt wurden, dass je eine kleine gleiche Menge von unterschwefligsaurem Natron folgeweise zu derselben Lösung gefügt und die Zeit bestimmt wurde, bis das durch etwas Stärke sichtbar gemachte Auftreten von freiem Jod den stattgehabten Umsatz erkennen liess.

Die nachstehende Tabelle lässt trotz dieser verwickelten Verhältnisse die Gültigkeit des logarithmischen Gesetzes erkennen.

ϑ	x	$\log \frac{A}{A-x}$	0·4343 k
4·57	1	0·0213	0·00466
9·37	2	0·0437	0·00466
14·50	3	0·0672	0·00464
19·87	4	0·0921	0·00464
25·57	5	0·1185	0·00464
31·68	6	0·1467	0·00463
38·20	7	0·1768	0·00463

[1]) Die Autoren geben zum Vergleich berechnete Werte von $y = A - x$; ich habe es vorgezogen, die Konstante k zu berechnen.

[2]) Phil. Trans. 1867, 117.

ϑ	x	$\log \frac{A}{A-x}$	0·4343 k
45·23	8	0·2091	0·00462
52·82	9	0·2441	0·00462
61·12	10	0·2820	0·00461
70·15	11	0·3257	0·00464
80·08	12	0·3699	0·00462
91·27	13	0·4207	0·00461
103·88	14	0·4789	0·00462
118·50	15	0·5463	0·00462
135·85	16	0·6260	0·00461
157·00	17	0·7235	0·00461
184·53	18	0·8508	0·00461
223·45	19	1·0297	0·00461
291·18	20	1·3412	0·00461
∞	20·95	—	—

In einer Reihe anderer Versuche, die unter anderen Mengen- und Temperaturverhältnissen angestellt wurden, bewährte sich überall dasselbe Gesetz, indem nur die Konstante k verschiedene Werte annahm. Wesentlich ist dabei allerdings, das Jodwasserstoff, resp. Jodkalium, stets in reichlichem Überschusse vorhanden ist: die Bedingung war stets erfüllt.

Die theoretischen Betrachtungen, welche Esson an diese Ergebnisse knüpft, werden später Erwähnung finden.

4. **Katalyse des Methylacetats.** Wässerige Lösungen von Methylacetat zerfallen, sich selbst überlassen, sehr langsam in Methylalkohol und Essigsäure. Setzt man eine kleine Menge einer anderen Säure hinzu, so wird der Vorgang sehr beschleunigt und erfolgt der logarithmischen Gleichung gemäss. Ich habe zu anderen Zwecken eine grössere Anzahl derartiger Reaktionen untersucht[1]), und stets einen sehr genauen Anschluss an die Erfahrung gefunden.

Man kann die Menge des zersetzten Esters in jedem Augenblicke leicht durch Titrieren mit Barytwasser erfahren. Es wurden z. B. 10 ccm normaler Salzsäure (36·46 g im Liter), mit 1 ccm Methylacetat versetzt und mit Wasser auf 15 ccm verdünnt. Unmittelbar nach der Bereitung wurde zur Neutralisation von 1 ccm des Gemisches 13·33 ccm verdünntes Barytwasser verbraucht, die der freien Salzsäure entsprechen. Nach 14 Minuten wurden 14·25 ccm, also 0·92 mehr verbraucht, nach 34 Mi-
2·14 ccm mehr, und so fort. Nach sehr langer Zeit
7·44, also 14·11 ccm mehr. Diese 14·11 ccm sind

das Mass der gesamten zersetzbaren Menge des Methylacetats; man kann also die Grösse $A = 14{\cdot}11$ setzen, während die Zahlen 0·92, 2·14 u. s. w. die x-Werte darstellen. In der folgenden Tabelle finden sich die Messungen zusammengestellt.

ϑ	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
14	0·92	0·0292	0·00209
34	2·14	0·0716	0·00211
59	3·52	0·1249	0·00212
89	4·91	0·1858	0·00209
119	6·15	0·2487	0·00209
159	7·59	0·3354	0·00211
199	8·82	0·4260	0·00214
239	9·77	0·5129	0·00214
299	10·88	0·6402	0·00214
399	12·13	0·8539	0·00214
539	13·09	1·1427	0·00213
∞	14·11	—	0·002118

Die erste Spalte enthält unter ϑ die Zeit, die zweite die Menge x des zersetzten Esters (ausgedrückt in ccm Barytwasser), die dritte den Wert des Ausdruckes $\log \frac{A}{A-x}$ und die vierte den Quotienten dieses durch die Zeit, welcher der Theorie nach konstant sein soll. Wie man sieht, ist diese Forderung mit grosser Annäherung erfüllt.

Von weiteren Beispielen gebe ich zunächst eine Reihe, die mit einer zehnfach geringeren Salzsäuremenge ausgeführt wurde.

ϑ	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
300	2·00	0·0669	0·000223
600	3·70	0·1337	0·000221
900	5·13	0·1986	0·000221
1440	7·23	0·3161	0·000220
1620	7·91	0·3625	0·000224
1920	8·74	0·4260	0·000222
2100	9·26	0·4711	0·000224
2880	10·87	0·6536	0·000227
3540	11·87	0·8041	0·000227
4320	12·46	0·9666	0·000224
∞	13·98	—	0·0002233

Der früher gemachten Bemerkung von Wenzel (S. 199) entsprechend ist die Geschwindigkeitskonstante bei der zehnfachen Verdünnung auf *etwa ein Zehntel* ihres früheren Wertes herabgegangen. Die genauere

Untersuchung der hieran sich knüpfenden Fragen wird an späterer Stelle vorgenommen werden.

Als Beispiel für die Wirkung anderer Säuren sei noch eine Reihe mit 10 ccm normaler Monochloressigsäure, die nach Zusatz von 1 ccm Methylacetat auf 15 ccm verdünnt wurden, angeführt. Es ergab sich:

ϑ	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
1571	4·22	0·1599	0·0001017
3206	7·39	0·3363	0·0001049
3300	7·48	0.3429	0·0001038
3424	7·73	0·3605	0·0001053
4313	8·78	0·4449	0·0001031
4740	9·28	0·4908	0·0001035
5775	10·30	0·6055	0·0001049
6187	10·48	0·6289	0·0001017
∞	13·70	—	0·0001036

Die Konstante ist etwa 20 mal kleiner, als die mit der äquivalenten Menge Salzsäure gefundene. Über ihre Beziehungen zu den Eigenschaften der Säuren wird weiter unten Mitteilung gemacht werden.

5. **Versuche von van 't Hoff**[1]). Beim Kochen mit Wasser geht die aus Fumarsäure und Brom entstehende Bibrombernsteinsäure in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoffsäure über,

$$C^4H^4O^4Br^2 = C^4H^3O^4Br + HBr;$$

dabei vermehrt sich der Titer der Säure im Verhältnis 2:3. Die ursprüngliche Lösung brauchte 10·21 ccm Barytwasser, die vollständig zersetzte 15·32 ccm, und die Überschüsse der zur Zeit ϑ gefundenen Mengen über 10·21 stellen die Grösse x dar, während 15·32 — 10·21 = 5·11 für A einzuführen ist. Es wurde gefunden:

ϑ (Minuten)	Titer	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	10·21	0·00	—	—
2	10·53	0·32	0·0281	0·0141
4	10·79	0·58	0·0524	0·0131
6	11·05	0·84	0·0776	0·0129
8	11·25	1·04	0·0988	0·0124
10	11·55	1·34	0·1320	0·0132
13	11·94	1·73	0·1795	0·0138
16	12·29	2·08	0·2269	0·0142
19	12·53	2·31	0·2612	0·0138
22	12·84	2·63	0·3116	0·0143

[1]) ... dynamique chimique, Amsterdam 1884. S. 14.

ϑ (Minuten)	Titer	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
26	13·03	2·82	0·3487	0·0134
30	13·30	3·09	0·4027	0·0135
34	13·57	3·36	0·4647	0·0137
39	13·71	3·50	0·5009	0·0129
45	14·05	3·84	0·6038	0·0135
52	14·32	4·11	0·7077	0·0137
60	14·52	4·31	0·8041	0·0135
71	14·69	4·48	0·9066	0·0128
90	15·03	4·82	1·2441	0·0138

Die letzte Reihe beweist wieder durch ihre Konstanz die Richtigkeit der angewandten Gleichung.

Eine zweite Versuchsreihe desselben Autors bezieht sich auf die Umwandlung der Monochloressigsäure in Glycolsäure nach der Formel

$$CH^2Cl.COOH + H^2O = CH^2(OH).COOH + HCl.$$

Die Reaktion erfordert zwei verschiedene Stoffe; unter den Versuchsumständen aber, in verdünnter wässeriger Lösung, ist der eine Bestandteil, das Wasser, in so reichlicher Menge vorhanden, dass man die Änderungen, welche seine Menge erfährt, vernachlässigen kann. Das gleiche gilt für die Mehrzahl der früher erörterten Fälle.

Durch den Vorgang nimmt die Acidität der Flüssigkeit im Verhältnis 1:2 zu. Bei einem Versuche war der ursprüngliche Titer 12·9; da derselbe sich durch die Zersetzung verdoppelt, so ist gleichfalls A = 12·9 zu setzen. Die Temperatur war 100°, das übrige sagt die Tabelle.

ϑ (Stunden)	Titer	x	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$
0	12·9	0·0	0·000158
2	13·45	0·55	0·000195
3	13·9	1·0	0·000192
4	14·2	1·3	0·000170
6	14·6	1·7	0·000184
10	15·8	2·9	0·000176
13	16·4	3·5	0·000173
19	17·6	4·7	0·000165
25	18·5	5·6	0·000187
34·5	20·5	7·6	0·000155
43	20·65	7·65	0·000159
48	21·3	8·4	

Auch hier schwanken die Zahlen der letzten Kolumne unregelmässig um einen Mittelwert.

6. **Anfängliche Störungen.** Der Augenblick, in welchem eine chemische Reaktion beginnt, ist gewöhnlich nicht scharf zu definieren, da

; Zusammenbringen der erforderlichen Stoffe und ihre Vermischung einem gleichförmigen Ganzen Zeit erfordert. Auch treten hierbei ufig Wärmetönungen auf, welche bei der grossen Abhängigkeit der aktionsgeschwindigkeiten von der Temperatur gleichfalls erhebliche hler verursachen können. Diese Umstände sind um so störender, je össer die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Daher ist es nicht zweckmässig, die Zählung mit dem Augenblicke r Vermischung zu beginnen, sondern man thut besser daran, als Ausngspunkt einen Moment zu wählen, in welchem die erwähnten Stöngen sich schon ausgeglichen haben. Die Rechnung erfolgt demgemäss ch der zweiten Formel auf S. 201, welche ohnedies nicht mehr Arbeit dingt, als die erste, und man verwendet als Ausgangswerte x_0 und , die des ersten Versuches.

Hiermit ist gleichzeitig ausgesprochen, dass man die Rechnung überupt von jedem beliebigen Punkte der Versuchsreihe beginnen kann, ne dass das Ergebnis geändert wird. In der auf Seite 206 unten gebenen Tabelle z. B. soll die dort mit 300 bezeichnete Zeit zum Anngspunkt gewählt werden. Die Zeiten sind dann um 300 und die rössen x um 2·00 zu vermindern, wodurch die folgende Tabelle entsteht.

ϑ	x	$\log \frac{A}{A-x}$	Konstante
300	1·70	0·0665	0·000223
600	3·13	0·1315	0·000219
1140	5·23	0·2493	0·000218
1320	5·91	0·2952	0·000224
1620	6·74	0·3591	0·000222
1800	7·26	0·4045	0·000225
2580	8·87	0·5850	0·000227
3240	9·78	0·7352	0·000227
4020	10·46	0·8996	0·000224
∞	11·98	—	0·0002232

Der Mittelwert der Konstanten ist von dem früher gefundenen 0002233 nicht verschieden.

Auf gleicher Grundlage kann man auch die Reaktionskonstante für des beliebige Intervall zwischen zwei Messungen bestimmen. Man hat nn für zwei Paar zusammengehörige Werte, x_1, ϑ_1 und x_2, ϑ_2:

$$\ln(A - x_1) - \ln(A - x_2) = k(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die Grösse A ist wieder die Menge umsetzbaren Stoffes zur Zeit = 0.

Diese Rechnung kann dazu dienen, Störungen, welche während des organges eintraten, zu erkennen.

7. **Der Endwert.** Die Menge A des reaktionsfähigen Stoffes lässt sich häufig aus den Anfangsbedingungen des Versuches entnehmen. Sicherer aber ist es, den Versuch so lange fortzusetzen, bis der Endzustand, wo $A-x=0$, eingetreten ist, und aus dem Unterschiede zwischen Anfangs- und Endwert die Grösse A zu berechnen. Betrachtet man aber die Gleichung

$$\ln(A-x_0)-\ln(A-x)=k(\vartheta-\vartheta_0),$$

so ergiebt sich, dass für $A-x=0$ die linke Seite unendlich gross wird, also auch $\vartheta-\vartheta_0=\infty$ wird: der Gleichgewichtszustand tritt, theoretisch gesprochen, erst nach unendlich langer Zeit ein.

Indessen lässt sich[1]) leicht die endliche Zeit bestimmen, in welcher der Endzustand bis auf einen bestimmten Fehlbetrag erreicht ist. Setzen wir, was hier keine Einbusse an Allgemeinheit bedingt, $A=1$, $x_0=0$ und $\vartheta_0=0$, und führen dekadische Logarithmen ein, so haben wir

$$-\log(1-x)=0{\cdot}4343\,k\vartheta.$$

Setzen wir nun folgeweise $x=0{\cdot}5$, $x=0{\cdot}99$ und $x=0{\cdot}999$, so ergeben sich die zugehörigen Zeiten ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3:

$$\begin{aligned}0{\cdot}3010 &= 0{\cdot}4343\,k\vartheta_1\\ 2{\cdot}00 &= 0{\cdot}4343\,k\vartheta_2\\ 3{\cdot}00 &= 0{\cdot}4343\,k\vartheta_3\end{aligned}$$

Es verhalten sich also die Zeiten, in welchen die Umsetzung 0·5, 0·01 und 0·001 der ursprünglichen Stoffmenge übrig gelassen hat, wie:

$$\vartheta_1:\vartheta_2:\vartheta_3=0{\cdot}30:2:3=1:6{\cdot}7:10,$$

d. h., damit nicht mehr als 1 Prozent an der vollständigen Reaktion fehlt, ist der 6·7-fache Betrag der zur halben Umsetzung erforderlichen Zeit nötig; damit der Fehler nicht über ein Promille ist, der zehnfache Betrag. Nun ist es leicht, einen angenäherten Wert von A aus der Beobachtung des Wertes von x zu entnehmen, bei welchem diese Grösse nur noch kleine Änderungen in der Zeit erfährt; die Zeit, welche zur Hälfte dieses Wertes von x gehört, ist die Zeit für $x=0{\cdot}5$, und da die analytischen Hilfsmittel eine Genauigkeit von 0·001 gewöhnlich nicht erreichen, so ist der zehnfache Betrag dieser Zeit ausreichend, um einen praktisch richtigen Endwert zu erhalten.

Wendet man z. B. die Regel auf die Tabelle S. 206 oben an, so ist bei 399 Min. $x=12{\cdot}13$, bei 539 Min. $x=13{\cdot}09$ beobachtet worden; die Änderung ist so langsam geworden, dass man den Endwert bei 14 oder 15 erwarten kann; $x=7$ oder 7·5 ist also die Hälfte der Reaktion.

---

[1]) *Ostwald*, Journ. f. pr. Chem. **28**, 449. 1883.

Für $x = 7{\cdot}59$ finden wir $\vartheta = 159$ Min. in der Tabelle; nach der zehnfachen Zeit, oder 1590 Min., d. h. nach etwas mehr als 24 Stunden, haben wir für x einen Wert zu erwarten, der auf ein Promille gleich A ist. In der That haben die Versuche ergeben, dass der nach einem Tage gefundene Titer sich während mehrerer weiterer Tage unverändert hielt.

Endlich ist zu bemerken, dass, wie sich leicht aus der Form der Gleichung

$$\ln \frac{A}{A - x} = k\vartheta$$

ergiebt, die Einheit, in welcher A und x gemessen wird, keinen Einfluss auf den Zahlenwert von k ausübt. Denn misst man etwa in einer n-mal kleineren Einheit, so erhält man nA statt A und nx statt x; aus dem Bruch $\frac{nA}{nA - nx}$ hebt sich aber der Faktor n wieder fort. Es ist mit anderen Worten die Funktion $\frac{A}{A - x}$ von der Dimension Null in Bezug auf die Stoffmenge, und deshalb unabhängig von der Einheit, in der sie gemessen wird.

8. **Allgemeines.** Aus den vorstehend mitgeteilten Versuchsergebnissen ergiebt sich allgemein, dass unabhängig von der Natur der chemischen Reaktion, ihr Verlauf durch ein ganz bestimmtes Gesetz geregelt ist, welches seiner Form nach mit dem für die Wärmeleitung und Diffusion giltigen übereinstimmt. Von den Stoffen, an welchen die Reaktion stattfindet, sowie von der Temperatur, und den anderen Umständen hängt nur eine Konstante ab; durch diese ist der zeitliche Verlauf des Vorganges endgültig bestimmt.

Die Voraussetzung, aus welcher das Gesetz zuerst von Wilhelmy abgeleitet wurde, ist, dass die Wirkung in jedem Augenblicke proportional der wirksamen Menge des aktiven Stoffes ist. Diese Annahme stimmt mit allen entsprechenden Annahmen über Wirkungen anderer Art überein und hat schon dadurch eine gewisse Wahrscheinlichkeit; durch die Erfahrung wird sie ausserdem, wie eben gezeigt wurde, allgemein bestätigt.

Indessen ist die Giltigkeit des Gesetzes an eine Reihe von Bedingungen geknüpft. Zunächst gilt es für homogene Gebilde, an welchen keine Trennungsflächen vorkommen. Die Abänderungen, welche es bei heterogenen Gebilden erleidet, werden später besprochen werden.

Ferner ist eine notwendige Voraussetzung die, dass nur ein Stoff die Umwandlung erleidet, oder dass nur die Umwandlung eines Stoffes in Betracht kommt. *Der letztere Fall tritt ein,* wenn zwar mehrere

Stoffe notwendig sind, aber bis auf einen in so grosser Menge vorhanden sind, dass die Änderung ihrer Menge durch den chemischen Vorgang nicht ins Gewicht fällt. In diese Kategorie gehören die meisten der besprochenen Vorgänge, wenn nicht alle. Es kommt für die Ordnung der Reaktion also nicht auf die gesamte Anzahl der zur Reaktion erforderlichen Molekeln an, sondern nur auf die Anzahl, welche während der Reaktion eine in Betracht kommende Änderung ihrer Gesamtmenge erleiden.

9. **Reaktionen zweiter Ordnung.** Die eben entwickelte Gleichung für den chemischen Vorgang gilt nur, wenn die Änderung der wirksamen Menge einen einzigen Stoff betrifft. Häufig sind aber zum Zustandekommen einer Reaktion mehrere Stoffe erforderlich, deren Menge, wenn sie begrenzt ist, auf ihren Gang einen bestimmenden Einfluss ausübt.

Die Grundlagen bleiben auch für diesen verwickelteren Fall unverändert; die Reaktionsgeschwindigkeit wird proportional der wirksamen Menge jedes einzelnen Stoffes anzusetzen sein. Da sie jedesmal gleich Null wird, wenn die Menge eines wirksamen Stoffes Null ist, so ist die Funktion, welche die Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt, durch das Produkt der aufeinander wirkenden Mengen gegeben. Auch diese Annahme stimmt ihrer Form nach mit dem Gesetz aller anderen Wechselwirkungen in der Natur überein.

Die Gleichung, welche für zwei aufeinander wirkende Stoffe den Reaktionsverlauf ausdrückt, wird also von der Form sein:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A - x)(B - x).$$

Darin stellen A und B die ursprünglich vorhandenen Mengen der wirksamen Stoffe und x den zur Zeit ϑ umgewandelten Anteil derselben vor. Damit man die Änderungen beider Stoffmengen durch dieselbe Veränderliche x ausdrücken kann, muss man diese nicht durch gewöhnliches Gewichtsmass, sondern durch solche Gewichte messen, welche im Verhältnis der chemischen Äquivalenz in Bezug auf die fragliche Reaktion stehen. Meist kann man als Einheiten die in Grammen ausgedrückten Molekulargewichte benutzen, die früher schon mit dem abgekürzten Namen Mol bezeichneten Grössen. So wird in Zukunft stets gerechnet werden; die Menge 0·5 Mol Chlorwasserstoff z. B. ist gleich 18·23 g.

Unter diesen Bedingungen kann man sagen, dass bei jedem chemischen Vorgang gleichzeitig stets gleiche Mengen der wirkenden Stoffe *verschwinden*, und die Grösse x wird nicht nur das Mass dieser, son-

dern auch das Mass des entstandenen Produktes sein, so dass sie den Zustand des ganzen Systems eindeutig bestimmt.

Die Integration der obigen Gleichung nimmt etwas verschiedenen Verlauf, je nachdem über die Grössen A und B verschieden verfügt wird. Im einfachsten Falle, wo beide in Wechselwirkung tretenden Stoffe in äquimolekularen Mengen vorhanden sind, haben wir $A = B$; die Gleichung wird

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A - x)^2$$

und integriert

$$\frac{1}{A - x} = k\vartheta + \text{const.}$$

Bestimmt man wieder die Konstante so, dass x und ϑ gleichzeitig Null sind, so folgt

$$\frac{1}{A - x} - \frac{1}{A} = k\vartheta \quad \text{oder} \quad \frac{x}{A - x} = Ak\vartheta.$$

Wird dagegen die Zeit von einem Augenblicke ϑ_0 ab gerechnet, in welchem x den Wert x_0 hat, so folgt die Gleichung

$$\frac{1}{A - x} - \frac{1}{A - x_0} = k(\vartheta - \vartheta_0),$$

welche für die Rechnung bequemer ist.

Diese Gleichung hat eine ziemlich verwickelte Geschichte. Zuerst findet sie sich (wenn auch in undurchsichtigerer Gestalt) von Berthelot[1]) auf die Bildung der Ester aus äquivalenten Mengen Säure und Alkohol angewendet. Wir werden später sehen, dass gerade für diesen Fall ein anderer Ausdruck Platz greift, so dass die Gleichung zum ersten Male für einen Fall aufgestellt ist, auf welchen sie keine Anwendung findet.

In sehr vollendeter Weise haben dann Harcourt und Esson[2]) die Gesetze des Verlaufes chemischer Vorgänge dargestellt, wobei dem erstgenannten der experimentelle, dem zweiten der theoretische Teil der Untersuchung zufiel.

Die Autoren setzen gleichfalls, wie Wilhelmy, die Geschwindigkeit des chemischen Vorganges der Menge umwandlungsfähigen Stoffes proportional und gelangen, wenn nur ein solcher vorhanden ist, zu derselben logarithmischen Gleichung wie jener. Für den Fall, dass die Veränderlichkeit der Menge zweier Stoffe in Betracht kommt, stellen sie die eben gegebene Formel auf und zwar in richtiger Anwendung. Dieselbe Gleichung findet sich unabhängig und fast gleichzeitig von

---

[1]) A. ch. ph. (3) **66**, 110. 1862. [2]) Phil. Trans. 1866, 216.

C. M. Guldberg und P. Waage entwickelt[1]) und ist dann später von zahlreichen anderen Autoren angewendet worden.

10. **Anwendungen.** Es hat ziemlich lange gedauert, bis ein zulängliches Beispiel einer Reaktion zweiter Ordnung gefunden wurde. Die ältesten, von Berthelot herrührenden und von ihm in diesem Sinne berechneten Versuche gehorchen einer anderen Formel, und Harcourt und Esson haben sich vergeblich bemüht, den typischen Fall mit äquivalenten Mengen Oxalsäure und Kaliumpermanganat herzustellen; die Abscheidung von Mangansuperoxyd störte jedesmal den regelmässigen Verlauf. Ebensowenig hatten Guldberg und Waage einen derartigen Fall zur Verfügung.

Erst J. J. Hood[2]) fand einen solchen in der Wechselwirkung zwischen Kaliumchlorat und Ferrosulfat in saurer Lösung. Doch enthält diese Reaktion eine prinzipielle Schwierigkeit, die später Erörterung finden soll, so dass sie hier nicht als Beispiel angeführt werden kann.

Von solchen Schwierigkeiten frei ist eine von A. Warder[3]) untersuchte Reaktion, die Verseifung der Ester mit Alkali. Sie erfolgt beispielsweise nach dem Schema

$$CH^3COO.C^2H^5 + \underbrace{Na^{\cdot} + OH'} = \underbrace{CH^3OO' + Na^{\cdot}} + C^2H^5OH.$$

Scheinbar beteiligen sich drei Stoffe an der Reaktion, da sich ebenso viele auf der linken Seite der Gleichung befinden. Indessen überzeugt man sich alsbald, dass der Stoff $Na^{\cdot}$, das Natriumion, an der Reaktion überhaupt keinen Anteil nimmt, da es auf beiden Seiten in gleicher Weise auftritt. Somit kann die Reaktion geschrieben werden

$$CH^3COO.C^2H^5 + OH' = CH^3COO' + C^2H^5.OH$$

und ist, da beide Stoffe, Ester und Hydroxyl, bei der Reaktion veränderlich sind, in der That zweiter Ordnung.

Warder hat wässerige Lösungen von Äthylacetat mit äquivalenten Mengen Natron versetzt und von Zeit zu Zeit Proben des Gemenges mit verdünnter Säure titriert. Die zugesetzte Natronmenge würde bei jedem Versuch 16·00 ccm Säure verbraucht haben. Da sie aber Essigsäure abspaltete und sich mit derselben sättigte, waren zunehmend geringere Säuremengen erforderlich, welche unter s angeführt sind; daneben sind die Grössen von $x = 16{\cdot}00 - s$ verzeichnet. Die anderen Kolumnen der Tabelle enthalten die Werte $\frac{x}{A-x}$ und $\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{x}{(A-x)} = Ak.$

[1]) Études sur les affinités chimiques. [illegible]

[2]) Phil. Mag. (5) 6, 371. 187[illegible]

[3]) Ber. 14, 1361. 1881

ϑ (Minuten)	s	x	$\frac{x}{A-x}$	Ak
5	10·24	5·76	0·563	0·113
15	6·13	9·87	1·601	0·107
25	4·32	11·68	2·705	0·108
35	3·41	12·59	3·69	0·106
55	2·31	13·69	5·94	0·108
120	1·10	14·90	13·55	0·113

Ein weiteres Beispiel sei einer Untersuchung entnommen, welche ich über die Umwandlung des Acetamids durch Säuren[1]) ausgeführt habe. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$CH^3CONH^2 + \underbrace{A' + H^{\cdot}} + H^2O = \underbrace{NH^{4\cdot} + A'} + CH^3CO^2H,$$

wo A' das Radikal irgend einer Säure und $A'H^{\cdot}$ diese selbst darstellt. Der Vorgang besteht also in der Bildung von Essigsäure und $NH^{4\cdot}$-ionen auf Kosten des Acetamids und der Wasserstoffionen; diese verschwinden bei der Reaktion in äquimolekularer Menge. Das gleichzeitig verbrauchte Wasser ist in so grosser Menge da, dass seine Mengenänderung nicht in Betracht kommt, und die entstehenden Produkte sind hier ohne Einfluss auf die Reaktion. Es folgt eine Tabelle über die Wirkung der Trichloressigsäure bei 65°. Die Zahlen sind ccm Stickstoff, A hat den Wert 26·80.

ϑ (Minuten)	x	$\frac{x}{A-x}$	Ak
15	3·13	0·132	0·0088
30	5·52	0·260	0·0087
45	7·61	0·397	0·0088
60	9·23	0·525	0·0088
90	12·01	0·811	0·0090
120	13·82	1·065	0·0089
150	15·51	1·375	0·0092
180	16·59	1·623	0·0090
240	18·33	2·169	0·0090

Wieder zeigt sich eine genügende Konstanz der Grösse Ak.

Endlich soll noch eine von Schwab ausgeführte und von van't Hoff[2]) mitgeteilte Versuchsreihe Platz finden. Sie bezieht sich auf die Umwandlung von monochloressigsaurem in glykolsaures Natron durch eine äquivalente Natronmenge und erfolgt nach dem Schema:

$$\underbrace{CH^2Cl.COO' + Na^{\cdot}} + \underbrace{Na^{\cdot} + OH'} = \underbrace{CH^2OHCOO' + Na^{\cdot}} + \underbrace{Na^{\cdot} + Cl'},$$

[1]) Journ. f. pr. Chem. 27, 1. 1883.

[2]) Études de dyn. chim. 20.

oder unter Fortlassung der unverändert bleibenden Ionen

$$CH^2ClCOO' + OH' = CH^2(OH)COO' + Cl',$$

ist also in der That zweiter Ordnung, da die bei der Reaktion entstehenden Stoffe ohne Einfluss auf den Vorgang sind.

Die Bestimmung der umgewandelten Menge lässt sich auf die Abnahme der alkalischen Reaktion der Lösung begründen.

ϑ	x	$\frac{x}{A-x}$	Ak
9	0·80	0·0568	0·00631
19	1·60	0·1204	0·00633
29	2·15	0·1608	0·00555
59	3·75	0·3365	0·00571
89	4·90	0·4900	0·00551
119	5·95	0·6648	0·00559
149	6·90	0·8625	0·00579
179	7·60	1·041	0·00582
254	8·85	1·505	0·00592
314	9·75	1·895	0·00603
364	10·35	2·275	0·00608
∞	14·90	—	—

Die ersten Werte fallen zu hoch aus, weil die Neutralisationswärme bei der Herstellung des Gemenges von Monochloressigsäure und Natron die Reaktion beschleunigt.

11. **Allgemeine Bemerkung.** Von der Gleichung erster Ordnung unterscheidet sich die zweiter Ordnung durch einen bemerkenswerten Umstand[1]). Die erste ist von den gewählten Einheiten für die Konzentration ganz unabhängig (S. 211).

Wesentlich anders verhält sich die Gleichung zweiter Ordnung, denn aus

$$\frac{x}{A(A-x)} = k\vartheta$$

wird, wenn wir in einer n-fach kleineren Einheit messen,

$$\frac{nx'}{nA'(nA'-nx')} = \frac{x'}{A'(A'-x')} = nk\vartheta,$$

d. h. die Konstante wird um das n-fache grösser, wenn die Masseinheit n-mal kleiner genommen wird. Man kann hieran die beiden Arten der Reaktion auch unterscheiden, wenn durch störende Umstände schlechte Konstanten erhalten werden.

12. **Nichtäquivalente Mengen.** Wenn A und B verschieden sind, so giebt die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit

[1]) van't Hoff, Études S. 83.

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A-x)(B-x)$$

das Integral

$$\ln\frac{B(A-x)}{A(B-x)} = (A-B)k\vartheta,$$

oder

$$\ln\frac{A-x}{B-x} - \ln\frac{A-x_0}{B-x_0} = (A-B)\,k\,(\vartheta-\vartheta_0),$$

wo ln wieder den natürlichen Logarithmus bedeutet.

Für die Rechnung ist es bequemer, die Formel in der Gestalt

$$\log(A-x) - \log(B-x) - (\log A - \log B) = 0{\cdot}4343\,(A-B)\,k\vartheta,$$

bez. der entsprechenden Gestalt des zweiten Ausdrucks zu benutzen.

Versuche zum Nachweis dieser Beziehung sind gleichfalls von Hood[1]) gemacht worden, doch können sie aus dem eben erwähnten Grunde hier noch nicht erörtert werden. Zur Erläuterung der Rechnungen sollen Versuche von Reicher[2]) herangezogen werden, welche die Formel bestätigen.

Die Versuche wurden angestellt, indem eine Lösung von Essigester und eine von Natron bei konstanter Temperatur gemischt und nach bestimmten Zeiten titriert wurde; ferner wurde der Endtiter nach 24 Stunden, nachdem die Umsetzung beendet war, ermittelt. In den nachstehenden Tabellen steht unter ϑ die Zeit in Minuten, unter C der Titer, ausgedrückt in ccm einer $\frac{1}{24{\cdot}07}$-normalen Lösung. Bezieht sich das A der Gleichung auf die Menge des Alkalis, so ist der Wert von C für $\vartheta = 0$ gleich A, und B ergiebt sich daraus, dass für $\vartheta = \infty$ der verschwundene Titer gleich der vorhanden gewesenen Estermenge ist, also $B = C_0 - C_\infty$. Dementsprechend ist $A - x$ gleich dem jeweiligen Titer $A - x = C_t$, und $B - x$ gleich diesem, vermindert um den Alkaliüberschuss C_∞, also $B - x = C_t - C_\infty$. Der Wert von $B-x$ für $\vartheta = 0$ ist natürlich gleich B.

ϑ	$C = A - x$	$B - x$	k
0	0·6209	0·2903	—
374	0·5433	0·2127	0·0347
628	0·5060	0·1754	0·0348
1048	0·4628	0·1322	0·0343
1359	0·4387	0·1081	0·0344
∞	0·3306	000	—

[illegible]stante k ist nach der Formel

[1]) [illegible] 1878. [2]) Lieb. Ann. 228, 257. 1885.

$$k = \frac{1}{0{\cdot}4343\,(A - B).N\vartheta} \log \frac{B\,(A - x)}{A\,(B - x)}$$

berechnet, wo N der Titer der Lauge $\left(\frac{1}{24{\cdot}07}\right.$-normal bei diesen Versuchen) bedeutet.

Eine zweite Versuchsreihe mit geringerem Natronüberschuss gab:

ϑ	A — x	B — x	k
0	0·5638	0·3114	—
393	0·4866	0·2342	0·0335
669	0·4467	0·1943	0·0342
1010	0·4113	0·1589	0·0339
1265	0·3879	0·1354	0·0346
∞	0·2524	0·0000	—

Wie man sieht, ist k nicht nur konstant in derselben Versuchsreihe, sondern auch unabhängig von dem Verhältnis zwischen Alkali und Ester. Dies muss so sein, denn k bedeutet die Menge des Esters in Mol, welche bei der Konzentration Eins (ein Mol im Liter) von Ester und Alkali in einer Minute verseift wird, wenn diese Konzentration während der Zeit konstant gehalten wird. Diese Deutung ergiebt sich unmittelbar aus der Form der Differentialgleichung auf S. 217 oben.

Reicher hat ebenso Versuche mit einem Überschuss von Ester angestellt. Bei diesen verschwindet der alkalische Titer ganz, und der nach der Reaktion noch vorhandene Ester wird ermittelt, indem man die Schlusslösung mit einer bekannten überschüssigen Natronmenge versetzt, und nach vollständiger Verseifung mit Säure zurücktitriert. Dieser Betrag ist zu den Werten des Titers C, die wie früher die Alkalimenge A — x darstellen, hinzuzufügen, um B — x zu erlangen; er ist unter $\vartheta = \infty$ angegeben. Einige solche Reihen sind nachstehend mitgeteilt; die Einheit ist $\frac{1}{23{\cdot}49}$-normal, die Temperatur wie früher 15·8°.

ϑ	A — x	B — x	k
0	0·3509	0·3853	—
329	0·3042	0·3386	0·0350
645	0·2710	0·3054	0·0345
947	0·2461	0·2805	0·0342
∞	0·0000	0·0344	—
0	0·3910	0·6593	—
342	0·2885	0·5568	0·0346
670	0·2239	0·4922	0·0347
888	0·1925	0·4605	0·0345
1103	0·1677	0·4350	0·0344
∞	0·0000	0·2683	—

In der ersten Reihe sind Natron und Ester nahe äquivalent; in der zweiten stehen sie fast im Verhältnis 1:2. Die Konstante hat wieder den gleichen Wert, wie beim Natronüberschuss.

13. **Über die Formulierung der Reaktionen.** An diese Versuche haben sich alsbald und in der Folge einige für die Frage wichtige Erörterungen geknüpft. Es wurde bereits erwähnt, dass zu der Zeit, als die Deutung des Koëffizienten i von van't Hoff (S. 185) durch die Dissociationstheorie noch nicht gefunden war, von diesem die Annahme gemacht wurde, dass dieser Koëffizient die gleiche Rolle spielen müsse, wie die Molekularzahlen[1]). Ebenso, wie bei einer Reaktion, die sich zwischen zwei Molekeln A und einer Molekel B abspielt, die Geschwindigkeit proportional dem Produkt $(A - x)(A - x)(B - x) = (A - x)^2 (B - x)$ zu setzen ist, sollten Stoffe, deren i-Wert von Eins abweicht, diesen Wert in den Exponenten bekommen. Nun ist gerade für Natronlauge bei den hier vorkommenden Verdünnungen sehr nahe $i = 2$, und die Geschwindigkeitsgleichung hätte demnächst heissen müssen:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A - x)^2 (B - x),$$

da beim Ester $i = 1$ ist. Die Beobachtung ergab dagegen, dass diese Formel unrichtig ist, und die einfache $(A - x)(B - x)$ der Wahrheit entspricht.

Die Deutung dieses Widerspruches geschah, wie erwähnt, durch die Dissociationstheorie. Nach dieser ist der wirksame Stoff nicht das ganze Natriumhydroxyd, sondern nur das Hydroxyl darin, und die Reaktionsgleichung muss so formuliert werden, wie es auf S. 214 geschehen ist, und erweist sich als eine Gleichung zweiter Ordnung.

Noch nach einer anderen Seite konnte der Nachweis geführt werden, dass für die Reaktion nur der Dissociationstheorie gemäss das vorhandene Hydroxyl, nicht das Metall in Frage kommt. Wird nämlich die Verseifung durch das Hydroxyl eines zweiwertigen Metalles bewirkt, so haben wir gemäss der älteren Ansicht die Gleichung

$$2CH^3COO.C^2H^5 + Ba(OH)^2 = (CH^3CO^2)^2Ba + 2C^2H^5OH,$$

und da links zwei Molekeln Ester auf eine Molekel Baryt kommen, so müsste der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit sein:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k.(A - x)(B - x)^2.$$

[1]) Die Begründung dazu, die in der thermodynamischen Ableitung der Gleichgewichtsformel lag, kann *erst später mitgeteilt* werden.

Ältere Versuche von Reicher[1]) hatten indessen bereits gezeigt, dass die Verseifung mit Baryt, Strontian und Kalk in allen Einzelheiten durchaus denselben Verlauf nimmt, wie die mit Natron, und sich völlig durch die Reaktionsgleichung zweiter Ordnung darstellen lässt. Ganz dasselbe ergab sich aus späteren Versuchen von P. Henry[2]) über die Verseifung der Laktone.

Die Erklärung ist wieder, dass es sich nur um die Wirkung der Hydroxylionen handelt, für deren Einfluss es gleichgültig ist, ob ihre Existenz in der Lösung als freie negative Ionen durch einwertige positive Natrium-, oder zweiwertige Baryumionen ermöglicht wird.

Es wird schon an dieser Stelle auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Gleichung im Sinne der wirklich vorhandenen und reagierenden Stoffe, hier der Ionen, zu formulieren, da der Ausdruck der Reaktionen nach den früheren Ausdrucksformen häufig zu Widersprüchen führen würde.

Die unter § 11 gemachte Bemerkung über den Unterschied im Verhalten der Konstanten der Reaktionsgleichungen zweiter Ordnung gegen die erster Ordnung bezüglich der Messungseinheit gilt, wie man sich leicht überzeugt, auch für den Fall nichtäquivalenter Mengen.

14. **Grenzfälle.** Lässt man B sehr klein gegen A werden, $A = nB$, so geht die Gleichung

$$\ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = (A-B)k\vartheta$$

über in

$$\ln \frac{B - \frac{x}{n}}{B-x} = (n-1)Bk\vartheta$$

und für unbegrenzt wachsende Werte von n

$$\ln \frac{B}{B-x} = (n-1)Bk\vartheta = Ak\vartheta.$$

Die linke Seite stimmt mit der Formel der Reaktionen erster Ordnung überein. Auf der rechten Seite geht $(n-1)B$ in A über, und der Einfluss der Konzentration des überwiegenden Anteils äussert sich nur noch in der Gestalt, dass der Koëffizient von ϑ, der dem Geschwindigkeitskoëffizienten der Reaktion erster Ordnung analog ist, proportional der wirksamen Menge von A wechselt. Deshalb wird bei einer solchen Reaktion, wenn man die gesamte Reaktionsmasse auf das m-fache verdünnt, auch der Geschwindigkeitskoëffizient auf $\frac{1}{m}$

[1]) Lieb. Ann. **228**, 274. 1885.

[2]) *Zeitschr. f. ph. Ch.* **10**, 96. 1892.

seines Wertes herabgehen, während er bei einer Reaktion, bei der thatsächlich nur ein Stoff beteiligt ist, von der Verdünnung unabhängig bleibt.

Ist dagegen der Unterschied zwischen A und B klein, so nähert sich der Gang der Reaktion dem durch die Gleichung auf S. 213 dargestellten. Alsdann wird es vorteilhaft, die ursprüngliche Gleichung in etwas anderer Form zu entwickeln. Wenn A von B nur wenig verschieden ist, setzt man $B = A - e$; die Integralgleichung lautet:

$$\ln \frac{(A-e)(A-x)}{A(A-e-x)} = ek\vartheta$$

und lässt sich umformen in

$$\ln \left(1 + \frac{ex}{A(A-e-x)}\right) = ek\vartheta.$$

Entwickelt man den Logarithmus nach der Formel $\ln(1+\delta) = \delta - \frac{\delta^2}{2} + \frac{\delta^3}{3} - \cdots$, indem man beim zweiten Gliede stehen bleibt, so folgt nach Ersetzung von $A - e$ durch B

$$\frac{x}{B-x}\left(1 - \frac{1}{2}\,\frac{ex}{A(B-x)}\right) = Ak\vartheta.$$

Die Gleichung hat die Form, welche dem Falle $A = B$ zukommt, verbunden mit einem Korrektionsgliede. Für $e = 0$ geht sie, wie natürlich, vollständig in jenen Ausdruck über.

In dieser Gestalt ist die Gleichung zur Rechnung bequemer als in der logarithmischen. Anscheinend ist die letztere auch ungenauer, da der verhältnismässig stark von den Versuchsfehlern beeinflusste Faktor $(A-B)$ im Ausdrucke steht. Indessen erfolgt hier eine Kompensation mit dem unter der Klammer stehenden Werte, so dass die nach beiden Formeln berechneten Konstanten von Messungsfehlern ziemlich in gleichem Grade beeinflusst werden.

15. **Chemische Vorgänge höherer Ordnung.** Wenn beim Verlauf eines chemischen Vorganges drei oder mehr Stoffe Veränderungen ihrer Mengen in der Art erfahren, dass diese in Rechnung gebracht werden müssen, so gelten ganz ähnliche Gleichungen, wie die vorstehend entwickelten. Seien zunächst drei Stoffe in Betracht zu ziehen, so haben wir

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A-x)(B-x)(C-x).$$

Wenn alle drei Mengen äquivalent, also $A = B = C$ ist, so giebt die Integration

$$\frac{1}{2(A-x)^2} = k\vartheta + const.$$

und bei Einführung des Anfangszustandes x_0, ϑ_0

$$\frac{1}{2(A-x)^2} - \frac{1}{2(A-x_0)^2} = k(\vartheta - \vartheta_0).$$

Sind A, B und C verschieden, so werden die Gleichungen viel verwickelter.

Diese Fälle hat A. Fuhrmann[1]) berechnet. Sind zunächst noch zwei Anfangswerte gleich, etwa $C = B$, so ist

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A-x)(B-x)^2$$

und

$$\int \frac{dx}{(A-x)(B-x)^2} = k\vartheta + \text{const.}$$

Durch die Trennung in Teilbrüche erhält man

$$\frac{1}{(A-B)^2}\left\{\int \frac{dx}{A-x} + \int \frac{A-2B+x}{(B-x)^2}\,dx\right\} = k\vartheta + \text{const.}$$

und

$$\frac{1}{(A-B)^2}\left\{\frac{A-B}{B-x} - \ln\frac{A-x}{B-x}\right\} = k\vartheta + \text{const.}$$

Hieraus folgt für die Bedingung, dass ϑ und x gleichzeitig Null sind,

$$\frac{(A-B)x}{B(B-x)} + \ln\frac{A(B-x)}{B(A-x)} = (A-B)^2 k\vartheta,$$

was sich leicht auch für den Fall $x_1 \vartheta_1$ und $x_2 \vartheta_2$ umschreiben lässt.

Sind endlich alle drei Anfangswerte verschieden, so erhält man bei der Zerlegung des Integrals

$$\int \frac{dx}{(A-x)(B-x)(C-x)} = k\vartheta + \text{const.}$$

in Teilbrüche und Integration

$$-\frac{\ln(A-x)}{(A-B)(A-C)} - \frac{\ln(B-x)}{(B-A)(B-C)} - \frac{\ln(C-x)}{(C-A)(C-B)} = k\vartheta + \text{const.}$$

oder für gleichzeitig $\vartheta = 0$ und $x = 0$ die übersichtlichere Form

$$(B-C)\ln\frac{A}{A-x} + (C-A)\ln\frac{B}{B-x} + (A-B)\ln\frac{C}{C-x} =$$
$$= -(A-B)(B-C)(C-A)k\vartheta.$$

Wie schon bei der Reaktionsgleichung zweiter Ordnung ergeben sich die einfacheren Fälle nicht unmittelbar aus dieser letzten Gleichung, da für $B = C$ oder $A = B = C$ der Wert von ϑ die vieldeutige Gestalt $\frac{0}{0}$ annimmt. Da aber nach einer bekannten Reg[illegible] [illegible]ifferential-rechnung alsdann das Verhältnis der [illegible]

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie

den gesuchten Wert giebt, so differenziert man in dem Ausdruck für ϑ aus der letzten Gleichung Zähler und Nenner nach B oder C und setzt in dem Quotienten der Ableitungen B = C, wobei man die frühere Gleichung erhält. Aus dieser ergiebt sich durch ein gleiches Verfahren weiter die Gleichung für den Fall A = B = C.

16. **Beispiel: Zinnchlorür und Eisenchlorid.** Reaktionen dritter Ordnung waren lange vergebens gesucht worden. Schon van't Hoff hatte bemerkt[1]), dass Vorgänge, die nach der Reaktionsgleichung polymolekular sein sollten, dennoch nach dem Schema der ersten oder meistens der zweiten Ordnung verlaufen. Erst Arthur A. Noyes[2]) fand in der Wechselwirkung neutraler Lösungen von Zinnchlorür und Eisenchlorid einen Vorgang dritter Ordnung, welcher allen theoretischen Bedingungen eines solchen in genügender Annäherung entspricht.

An Stelle des gewöhnlichen Formelschemas

$$2\,FeCl^3 + SnCl^2 = 2\,FeCl^2 + SnCl^4$$

hat gemäss der Dissociationstheorie die einfache Gleichung zu treten

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$

d. h. der Vorgang besteht darin, dass zwei dreiwertige Ferriionen je eine elektrische Einheit an ein zweiwertiges Stanniion abgeben, um es in ein vierwertiges Stanniion überzuführen, während sie sich in zweiwertige Ferroionen verwandeln; er reduziert sich demnach auf den Übergang der Ionenladungen vom Eisen auf das Zinn. Da hierbei je drei Molekeln (zwei Eisen und ein Zinn) beteiligt sind, deren Gesamtmengen beide veränderlich sind, so ist ein Vorgang dritter Ordnung zu erwarten.

Die Bestimmung des Umsatzes geschah so, dass das Reaktionsgemisch nach passender Zeit mit einem Überschuss von Quecksilberchlorid zusammengebracht wurde. Dadurch wurde das noch vorhandene Zinnchlorür sofort in Chlorid übergeführt, und das noch vorhandene Ferrosalz (das durch Quecksilberchlorid nicht verändert wird) konnte massanalytisch bestimmt werden, was mittels Kaliumbichromat geschah.

Da hier notwendig B = C ist, so konnten nur die beiden ersten Fälle A = B = C und B = C experimentell behandelt werden. Der erste Fall ergiebt für die Konstante k

$$k = \frac{x\,(2A - x)}{2A^2\vartheta\,(A - x)^2} = \frac{1}{2\vartheta}\left(\frac{1}{(A - x)^2} - \frac{1}{A^2}\right);$$

der zweite Ausdruck ist für die numerische Rechnung weit bequemer.
…rsuchsreihen mit wechselnden Mengen, die Noyes
…lgenden Beispiele mitgeteilt.

…eitschr. f. ph. Ch. 16, 546. 1895.

$SnCl^2 = FeCl^3 = 0{\cdot}0625$

ϑ	x	A − x	k_2	k_3
1	0·01434	0·04816	4·8	98
1·75	0·01998	0·04252	4·3	85
3	0·02586	0·03664	3·8	91
4·5	0·03076	0·03174	3·4	92
7	0·03612	0·02638	3·1	94
11	0·04102	0·02148	2·8	97
17	0·04502	0·01748	2·4	99
25	0·04792	0·01458	2·1	99
40	0·05058	0·01192	1·7	95

$SnCl^2 = FeCl^3 = 0{\cdot}025$; $SnCl^4 = FeCl^2 = 0{\cdot}025$

ϑ	x	A − x	k_2	k_3
2·5	0·00351	0·02149	2·6	113
3	0·00388	0·02112	2·5	107
6	0·00663	0·01837	2·4	114
11	0·00946	0·01554	2·2	116
15	0·01106	0·01394	2·1	118
18	0·01187	0·01313	2·0	117
30	0·01440	0·01060	1·8	122
60	0·01716	0·00784	1·5	122

Die Angaben über den Tabellen beziehen sich auf den Äquivale
gehalt der Lösungen, geben also die A-Werte. In dem zweiten B
spiele ist von vornherein eine gewisse Menge der Umsetzungsprodu
zu dem Reaktionsgemisch gefügt worden. Unter k_2 steht die K
stante, wie sie sich aus der Reaktionsgleichung zweiter Ordnung
rechnet, unter k_3 die für die Gleichung dritter Ordnung. Man üb
zeugt sich, dass die Reihen unter k_3 bei weitem die konstanteren si

Als jedoch versucht wurde, die Reaktion bei nicht äquivalen
Mengen der beteiligten Stoffe auszuführen, ergaben sich ziemlich schlec
Konstanten, wie die nachstehende Tabelle lehrt.

$SnCl^2 = 0{\cdot}05$, $FeCl^3 = 0{\cdot}025$

ϑ	x	A − x	k_2	k_3
[illegible]	[illegible]	[illegible]	4·0	176
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3·1	142
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2·7	130
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2·2	116
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1·8	104
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1·7	98
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	102
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	99
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	108
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	112
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	127

Wiewohl auch hier die k_3-Werthe viel beständiger sind, als die für k_2, so zeigen sie doch einen unzweifelhaften „Gang“, indem sie bis zu einem kleinsten Werte abnehmen und dann wieder wachsen.

Durch einen anderen Umstand wird indessen bewiesen, dass es sich in der That um einen Vorgang dritter Ordnung handelt. Wäre er zweiter Ordnung, so müsste die Funktion für äquivalente Mengen der beiden Reagentien symmetrisch sein, d. h. ein bestimmter Überschuss von Zinnchlorür müsste ebenso wirken, wie der äquivalente Überschuss von Eisenchlorid. Dies ist durchaus nicht der Fall; ein Überschuss von Eisen wirkt viel stärker, als einer von Zinnchlorür. Dies muss sich so verhalten, denn die Menge des Eisens tritt in zweiter Potenz in die Reaktionsgleichung, die des Zinnchlorürs nur in erster.

Endlich ergiebt ein Vergleich der nach den beiden Annahmen berechneten Konstanten (für die Hälfte der Reaktion), dass die k_2-Werte zwischen 1·6 und 6·9 je nach der Verdünnung schwanken, während die k_3-Werte sich zwischen 74 und 105 bewegen. Wenn also auch im zweiten Falle noch störende Nebenwirkungen (vermutlich Hydrolyse des Eisenchlorids oder dergleichen) den einfachen Reaktionsverlauf etwas verschleiern, so tritt doch das Verhalten der Vorgänge dritter Ordnung deutlich genug zu Tage.

Auf die weiter merkwürdige Beobachtung von Noyes, dass dieselbe Reaktion beim Zusatz von Salzsäure die ausgesprochene Tendenz aufweist, zweiter Ordnung zu werden, und es bei reichlicher Salzsäure auch wird, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

17. **Eine Reaktion dritter Ordnung mit drei verschiedenen Stoffen.** Wie schon oben (S. 214) erwähnt, hat J. J. Hood[1]) als erster eine Reaktion zweiter Ordnung untersucht, indem er Kaliumchlorat und Ferrosulfat bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure aufeinander wirken liess. Gemäss der gewöhnlichen Formulierung würde die Reaktion nach dem Schema verlaufen

$$6FeSO^4 + KClO^3 + 3H^2SO^4 = 3Fe^2(SO^4)^3 + KCl + 3H^2O,$$

woraus hervorgeht, dass auch die Säure beim Vorgang verbraucht wird. Schreibt man sie auf die Ionen um, so hat man

$$6Fe^{\cdot\cdot} + ClO^{3\prime} + 6H^{\cdot} = 6Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' + 3H^2O.$$

wie der anderen Gleichung würde folgen, dass sich Kaliumchlorat bei veränderter Konzentration önnten, wenn man die Anzahl der betei-

20, 323. 1878—1885.

ligten Molekeln in Betracht zieht; vielmehr müsste ersteres in sechster Potenz dem zweiten gegenüber wirken. Aus den Versuchen von Hood geht aber im Gegensatz hierzu hervor, dass (bei grossem Säureüberschuss) die Reaktionsgleichung zweiter Ordnung gut erfüllt ist, und zwar sowohl für reaktionsäquivalente Mengen der beiden Stoffe, wie auch für verschiedene Überschüsse des einen oder anderen.

Dieser Widerspruch veranlasste A. A. Noyes, dem wir bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeiten die wesentlichste Förderung in den letzten Jahren verdanken, die Reaktion eingehender zu studieren, und in einer gemeinsam mit R. S. Wason[1]) veröffentlichten Arbeit hat er gezeigt, dass es sich hier, wenn man die Säure mit berücksichtigt, um einen ausgeprägten Fall der Reaktion dritter Ordnung mit drei verschiedenen reagierenden Stoffen handelt.

Die Versuche wurden angestellt, indem die abgemessenen Lösungen der drei Stoffe, auf die Versuchstemperatur von 20° erwärmt, miteinander und nötigenfalls mit gemessenen Mengen gleichfalls vorgewärmten Wassers vermischt wurden. Nach gemessener Zeit wurden bestimmte Mengen herausgenommen und mit Kaliumpermanganat titriert. Durch den Zusatz einer angesäuerten und mit etwas Natriumphosphat vermischten Lösung von Mangansulfat konnten genaue Titrierungen trotz der Gegenwart der Salzsäure erhalten werden. Es war Ferrochlorid und Salzsäure an Stelle der von Hood angewendeten Ferrosulfat und Schwefelsäure genommen worden, weil wegen der einwertigen Natur und der starken Dissociation der Salzsäure des Chlorions die Verhältnisse theoretisch einfacher werden.

In der nebenstehenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse enthalten. Unter $10^6 k_2$ sind die „Konstanten" verzeichnet, die sich bei Anwendung der Formel zweiter Ordnung (ohne Rücksicht auf die Säure) ergeben. Unter x stehen die in der Zeit ϑ gebildeten Mengen des Ferrisalzes, ausgedrückt in den zufälligen Einheiten der benutzten Permanganatlösung. Auf Grammäquivalente im Liter umgerechnet wäre k_2 mit 247·2 und k_3 mit 61120 zu multiplizieren.

Aus der ersten Versuchsreihe ergiebt sich, dass ohne Säure die Reaktion kaum merklich vorschreitet. Die Reihen 5, 6, 7 und 8 mit relativ viel Säure zeigen, dass die „Konstante" zweiter Ordnung unter k_2 einigermassen ihren Wert beibehält, wenn auch ein regelmässiges Grösserwerden gegen die Mitte der Reaktion nicht zu verkennen ist. Die Reihen 1, 2 und 9 mit relativ weniger Säure zeigen aber so deut-

[1]) *Zeitschr. f. phys.* Chemie 22, 210. 1897.

ersuchs-reihe Nr.	Normale Konzentration von			t	x	A — x	$10^6 k_2$	$10^7 k_3$
	$FeCl_3$	$KClO_3$	HCl					
1	0·1	0·1	0·0	15	0·00	24·72		
				45	0·02	24·70		
				100	0·06	24·66		
				250	0·51	24·21		
2	0·1	0·1	0·1	5	1·19	23·53	408	171
				15	3·02	21·70	375	162
				35	5·88	18·85	360	168
				60	8·12	16·60	331	166
				110	11·17	13·55	303	173
				170	12·98	11·74	264	165
3	0·1	0·1	0·2	5	2·46	22·28	886	189
				15	5·41	19·31	756	162
				35	9·70	15·08	746	171
				60	12·30	12·40	670	160
				107	15·32	9·40	616	158
				167	17·62	7·10	600	136
4	0·1	0·1	0·3	5	3·32	21·40	1250	174
				12	6·49	18·23	1200	170
				22	9·52	15·20	1150	168
				35	12·25	12·47	1130	174
				55	14·54	10·18	1050	177
				85	16·97	7·75	1030	166
5	0·1	0·1	0·5	1	1·16	23·56	2000	163
				3	3·48	21·24	2210	181
				7	6·96	17·76	2240	189
				12	9·72	15·00	2180	185
				22	13·24	11·48	2120	185
				37	16·12	8·60	2050	182
6	0·05	0·05	0·2	5	1·10	23·62	708	153
				15	3·18	21·54	796	164
				50	8·02	16·70	776	165
				100	11·86	12·86	768	162
				160	14·65	10·07	738	165
				250	16·90	7·82	700	160
7	0·1	0·05	0·2	5	2·30	47·14	788	157
				12	4·80	44·64	790	160
				40	11·74	37·70	744	164
				70	15·53	33·91	708	161
				110	18·49	30·95	668	154
				170	21·04	28·40	642	149
8	0·05	0·1	0·2	5	2·17	22·55	762	161
				12	5·00	19·72	804	166
				22	8·07	16·65	798	169
				40	11·92	12·80	762	168
				70	15·89	8·83	740	160
				110	18·82	5·90	700	162
9	0·2	0·2	0·2	1	1·94	47·50	830	170
				2	3·74	45·70	830	175
				4	6·74	42·70	800	174
				7	10·26	39·20	749	170
				15	16·61	32·83	682	173
				25	*21·29*	28·15	612	170

lich eine Abnahme von k_2 im Laufe des Vorganges, dass sie auf keine Weise übersehen werden kann. Ferner ergiebt sich, dass die verschiedenen Versuchsreihen nicht den gleichen Wert der Konstanten ergeben, sondern Schwankungen derselben wie 1:8 aufweisen: ein sicheres Zeichen, dass es sich um eine Reaktion anderer Ordnung handelt.

Ein wesentlich anderes Bild bietet die Spalte k_3, deren Konstanten nach den S. 222 gegebenen Formeln, gemäss den Werten der zweiten bis vierten Spalte, berechnet sind. Wie man sich alsbald überzeugt, sind die Konstanten nicht nur in derselben Versuchsreihe viel besser übereinstimmend, sondern sie behalten auch, was viel entscheidender ist, bei geänderten Werten der Anfangskonzentration und der gegenseitigen Verhältnisse ihren Wert boi. Nimmt man aus den Reihen die Mittelwerte, so schwanken diese zwischen den äussersten Grenzen 157 und 184, während die Konzentrationen sich wie 1:10 ändern. Dabei sind in den Reihen sowohl solche vertreten, bei denen die Konzentrationen von allen drei Stoffen äquivalent sind, wie solche, bei denen zwei, sowie alle drei verschieden sind. An der Gültigkeit der Gleichung dritter Ordnung kann somit kein Zweifel sein.

Über den Widerspruch dieses Ergebnisses mit dem, das aus der Zahl der reagierenden Molekeln zu erwarten war, finden sich weiter unten einige Bemerkungen.

18. **Graphische Darstellung.** Über die Verschiedenheiten des Reaktionsverlaufes in der Zeit erhält man ein anschauliches Bild, wenn man die Beziehung zwischen der umgesetzten Menge x und der dazu erforderlichen Zeit in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt. Alle Kurven werden, da gleichzeitig $\vartheta = 0$ und $x = 0$ ist, im Anfangspunkte beginnen, und da immer die Reaktion im ersten Augenblicke am schnellsten ist, konkav gegen die Zeitaxe verlaufen; ebenso verlaufen alle asymptotisch gegen den Grenzwert, gehen also in eine Parallele zur Zeitaxe über. Innerhalb dieser Übereinstimmungen zeigen sie aber charakteristische Verschiedenheiten.

In der Fig. 2 sind die Beziehungen zwischen der Zersetzung x und der Zeit für die Reaktionsgleichungen verschiedener Ordnung dargestellt, und zwar sind die Verhältnisse so gewählt, dass alle Reaktionen mit der gleichen Anfangsgeschwindigkeit dargestellt sind. Wie man sieht, verläuft die Kurve für Reaktionen erster Ordnung zu oberst, d.
die anfängliche Geschwindigkeit vermin
am wenigsten, und ein bestimmt
wird früher erreicht als bei irge

Fig. 2.

Die Kurve zweiter Ordnung für $A = B = 1$ verläuft niedriger, als die erster Ordnung, obwohl sie gleichlaufend begonnen hatte, und erreicht die gleichen Zersetzungszustände erst später. Um den Anfang mit I gleichlaufend zu erhalten, ist $A = B = 1$ und $k = 1$ zu setzen.

Ausserdem sind noch zwei Kurven für $A = 2$, $B = 1$ und $A = 3, B = 1$ eingetragen. Um den anfänglichen Verlauf mit den anderen Kurven übereinstimmend zu erhalten, musste $k = 1/2$ und $k = 1/3$ angenommen werden. Denn wie sich aus dem Anblick der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A - x) B - x)$$

unmittelbar ergiebt, ist für $A = 1$ und $B = 2$ die Geschwindigkeit im ersten Augenblicke, d. h. für $x = 0$, gleich $k \times 1 \times 2$; um sie also gleich Eins zu haben, muss $k = 1/2$ angenommen werden. Ebenso ergiebt für $A = 1$, $B = 3$ die Annahme $k = 1/3$ die Anfangsgeschwindigkeit Eins.

Die Kurven II, 2 : 1 und II, 3 : 1 zeigen in sehr anschaulicher Weise, wie bei zunehmendem Überschuss des einen Bestandteils sich der Verlauf der Reaktion mehr und mehr dem erster Ordnung annähert. Im zweiten Falle betragen die Unterschiede der zu gleichen Zeiten gehörenden x-Werte etwa 6 %, und für den Fall $A = 10$, $B = 1$ etwa 2 %. Da eine Zeichnung die Verhältnisse nur ungenau darstellen könnte, habe ich für die gemeinsame Anfangsgeschwindigkeit Eins die gleichzeitigen Werte für x in Abständen von 0·1 berechnet.

Zeit	I	II, 10:1	korr.
105	x = 0·100	x = 0·100	0·102
223	0·200	0·198	0·202
356	0·300	0·296	0·302
511	0·400	0·394	0·402
693	0·500	0·490	0·500
915	0·600	0·586	0·598
1218	0·700	0·686	0·700
1611	0·800	0·785	0·801
2303	0·900	0·885	0·904

Da die Einzelbestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten oft um mehr als ein Prozent schwanken, so lässt sich über das Verhältnis 10 : 1 hinaus eine Reaktion zweiter Ordnung nicht mehr sicher von einer erster Ordnung unterscheiden.

Dies wird noch deutlicher aus der unter korr. gegebenen Reihe, in welcher alle x-Werte um 2 % erhöht sind, um die Einseitigkeit der Abweichungen aufzuheben. In allen gewöhnlichen Fällen wird man also bei Reaktionen zweiter Ordnung mit einem Verhältnis der Komponenten,

das grösser als 10:1 ist, schon nach der Gleichung erster Ordnung rechnen können; innerhalb des wegen des Einflusses der Versuchsfehler einzuhaltenden Gebietes $x = 0·2$ bis $x = 0·8$ würde die nach der einfachen Gleichung berechnete Konstante bei 10:1 um etwa 5 % zunehmen.

19. **Die Dimension der Geschwindigkeitkoëffizienten.** Vergleicht man die Formeln für die einfachen Reaktionsgeschwindigkeiten ohne Nebenwirkungen

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 (A - x)$$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_2 (A - x)(B - x) \text{ oder } = (A - x)^2$$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_3 (A - x)(B - x)(C - x), \text{ oder } = (A - x)^3,$$

so sieht man alsbald, dass die Dimensionen (II, 1, 2) der Geschwindigkeitskoëffizienten k von Fall zu Fall verschieden sind. Ist [t] eine Zeit und [c] eine Konzentration oder wirksame Stoffmenge, so haben wir folgende Dimensionen

$$k_1 = [t^{-1}]$$
$$k_2 = [t^{-1} c^{-1}]$$
$$k_3 = [t^{-1} c^{-2}].$$

Daraus geht zunächst hervor, dass der Geschwindigkeitskoëffizient der Reaktion erster Ordnung nur von Masseinheit der Zeit abhängig ist, nicht aber von der der Konzentration. Man kann mit anderen Worten die Konzentration des veränderlichen Stoffes bei einer Reaktion erster Ordnung in jedem beliebigen Masse messen, ohne dass der Zahlenwert des Koëffizienten k_1 davon beeinflusst wird. Und ebenso kann der thatsächliche Betrag der Konzentration jeden beliebigen Wert haben, ohne dass die Untersuchung der Reaktion einen anderen Wert des Koëffizienten ergiebt (vorausgesetzt natürlich, dass die übrigen Bedingungen unverändert bleiben).

Der Geschwindigkeitskoëffizient einer Reaktion zweiter Ordnung hat dagegen die Dimensionen $t^{-1} c^{-1}$; er hängt also ausser von der Zeit noch von der Konzentration in solchem Sinne ab, dass er umgekehrt proportional der Einheit ist, in welcher die Konzentration gemessen wird.

Für eine Reaktion dritter Ordnung ist die Dimension des Koëffizienten $t^{-1} c^{-2}$, d. h. er ändert sich umgekehrt proportional dem Quadrat des Verhältnisses, nach welchem die *Einheit* geändert wird; für eine

Reaktion erster Ordnung geht die Änderung nach der verkehrten $(n-1)$ten Potenz vor sich.

Was die Änderung des Koeffizienten k mit der Anfangskonzentration der reagierenden Flüssigkeiten anlangt, so findet, prinzipiell gesprochen, eine solche nicht statt, so lange die übrigen Umstände dieselben bleiben. Denn der Geschwindigkeitskoëffizient wird definitionsgemäss gemessen durch die in der Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge, wenn während der ganzen Zeit die Konzentration konstant gleich Eins gehalten wird.

In den Integralformeln der verschiedenen Ordnungen zeigen sich gleichfalls die aus den anfänglichen Konzentrationen und der Veränderlichen x zusammengesetzten Ausdrücke, welche gleich $k\vartheta$ sind, gemäss den verschiedenen Dimensionen von k von wechselnder Gestalt. Bei der Gleichung erster Ordnung, wo k_1 die Dimension t^{-1} hat, ist $k_1\vartheta$ von der Dimension Null, und es muss daher auch die entsprechende Funktion von der Konzentration unabhängig sein, wie das für $\ln \frac{A}{A-x}$ thatsächlich zutrifft. Die Integralformeln höherer Ordnung lassen sich alle auf die Gestalt $\frac{f(x, A)}{r} = k_n\vartheta$ bringen, wo r sich aus Anfangskonzentrationen (und bei katalytisch beeinflussten Vorgängen auch Geschwindigkeitskoëffizienten) zusammengesetzt, von der Veränderlichen x aber frei ist, während die Funktion $f(x, A)$ von der Dimension Null bezüglich der Konzentration ist. Daher muss denn auch $rk_n\vartheta$ die Dimension Null haben, und da k_n die Dimension $t^{-1}c^{-(n-1)}$ besitzt, so hat r die Dimension c^{n-1}.

Bezeichnet man nun dies Produkt rk_n mit dem Namen des Geschwindigkeitsfaktors (zum Unterschiede vom Geschwindigkeitskoëffizienten k_n), so sieht man, dass bei Vorgängen zweiter Ordnung der Geschwindigkeitsfaktor proportional der Konzentration zunehmen muss, bei Vorgängen dritter Ordnung proportional dem Quadrate der Konzentration, u. s. w. Bei Vorgängen erster Ordnung fällt der Geschwindigkeitsfaktor mit dem Geschwindigkeitskoëffizienten zusammen und wird unabhängig von der Konzentration.

20. **Bestimmung der Reaktionsordnung bei gestörten Vorgängen.** Man kann sich dieser Verhältnisse bedienen, um in Fällen, wo der normale Reaktionsverlauf durch Nebenumstände getrübt wird, und demgemäss nicht mehr der Formel entspricht, die Ordnung der Reaktion festzustellen. Gewöhnlich ist man so verfahren, dass man auf die untersuchte Reaktion nach einander die Formel erster, zweiter, dritter u. s. w.

Ordnung angewendet hat, und zugesehen hat, welche Formel „gute" Konstanten, d. h. solche, die thatsächlich konstant bleiben, ergiebt. Häufig findet dies nun bei keiner der Formeln statt, und dann muss man schliessen, dass Nebeneinflüsse vorhanden sind, welche den Geschwindigkeitskoëffizienten selbst im Laufe der Reaktion verändern. Alsdann lässt sich die Ordnung der Reaktion durch ein Verfahren bestimmen, welches diese Störungen rechnerisch möglichst ausschliesst, und zwar lassen sich solche Rechnungen sowohl auf die Differentialgleichung wie auf die Integralgleichung begründen.

Die erste Methode ist schon vor langer Zeit[1]) von van't Hoff entwickelt worden; sie beruht auf der Thatsache, dass die Geschwindigkeit einer Reaktion n-ter Ordnung der n-ten Potenz der Konzentration proportional ist. Am einfachsten werden die Verhältnisse, wenn man dafür sorgt, dass die beteiligten Stoffe in äquimolekularen Mengen vorhanden sind. Dann gilt

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A - x)^n,$$

oder, wenn $A - x = c$, also $dx = -dc$ gesetzt wird,

$$-\frac{dc}{d\vartheta} = kc^n.$$

Macht man nun zwei Bestimmungen mit verschiedenen Werten von c, so gilt

$$-\frac{dc_1}{d\vartheta_1} = kc_1^n \text{ und } -\frac{dc_2}{d\vartheta_2} = kc_2^n,$$

woraus durch Division und Logarithmierung folgt

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{d\vartheta_1} : \frac{dc_2}{d\vartheta_2}\right)}{\log(c_1 : c_2)}.$$

Als Beispiel dient die Einwirkung des Broms auf Fumarsäure unter Bildung von Bibrombernsteinsäure. Ein erster Versuch ergab

ϑ'	c'	$-\frac{dc'}{d\vartheta'}$
0	8·88	0·0106
95	7·87	

wobei statt des Differentials dc' die Differenz $8{\cdot}88 - 7{\cdot}87$ genommen wurde. Die reagierende Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, und gab dann wieder

c''	$-\frac{dc''}{d\vartheta''}$
3·81	0·00227
1	

Hieraus folgt gemäss der obenstehenden Formel, indem für A' und A'' die Mittelwerte 8·38 und 3·66 gesetzt werden,

$$n = 1{\cdot}87,$$

welche Zahl genügend nahe an 2 liegt, dass man die Reaktion als eine zweiter Ordnung ansprechen kann.

Ein anderes, noch überzeugenderes Beispiel bietet die Polymerisierung der Cyansäure[1]). Die Untersuchung der Reaktion bot besondere Schwierigkeiten, da die Geschwindigkeit im höchsten Masse von dem Zustande der Wände des Gefässes abhängig ist, in welchem der Vorgang erfolgt, und dieser Zustand beständigen, unbeherrschten Änderungen unterworfen ist. Durch das angegebene Rechnungsverfahren werden diese Änderungen teilweise unschädlich gemacht, wenn auch die Werte noch ziemlich schwankend sind.

ϑ (Stunden)	A		A — x	n
23	$c' = 188{\cdot}84$	und	153·46	2·9
20	$c'' = 79{\cdot}07$	„	76·04	
72	126·44		117·66	3·3
48	221·2		189·14	
24	356·72		320·68	2·9
48	160·34		152·33	
24	304·66		280·56	
23	244·97		220·37	2·8
47	111·03		105·30	
24	553·77		514·23	2·9
73	261·31		253·96	
48	568·70		555·56	3·0
365	283·36		271·47	
17	271·43		244·97	3·2
23·5	109·48		107·28	

Der allgemeine Mittelwert ist $n = 3{\cdot}0$, und die Polymerisation der Cyansäure zu Cyamelid erfolgt nach der Formel

$$3\,CNOH = (CNOH)^3.$$

Man kann sich den dieser Methode zu Grunde liegenden Gedanken graphisch anschaulich machen. Stellt die nebenstehende Kurve Fig. 3 den Reaktionsverlauf dar, so besteht das Verfahren darin, dass man an verschiedenen Stellen der Kurve die Geschwindigkeit, d. h. das Verhältnis der Änderungen dx der Ordinate und der Abscisse $d\vartheta$ misst, und zwar misst man an Stellen der Differentiale endliche Differenzen. Diese Geschwindigkeitswerte werden nun mit den zugehörigen Konzentrationen $A - x$ verglichen, und zwischen [illegible]

---

[1]) a. a. O. S. 90.

schwindigkeiten zu den zugehörigen Konzentrationen besteht nun die erwähnte Beziehung.

Nun kann man die verschiedenen Konzentrationswerte auf zweierlei Weise herstellen. Einmal, indem man die Reaktion stattfinden lässt, und eine Reihe gleichzeitiger Werte von A — x und ϑ ermittelt; das ist das gewöhnliche Verfahren. Zweitens kann man von vornherein Versuche verschiedener Konzentration ansetzen, und deren Änderung untersuchen; man beginnt mit anderen Worten eine Reihe von Messungen der Kurve an verschiedenen Stellen ihres Verlaufes. Der wesentliche Unterschied dieses Verfahrens vom vorigen besteht darin, dass man dort

Fig. 3.

den Verlauf unter dem Einfluss der veränderlichen Menge der Reaktionsprodukte beobachten musste, während hier jeder Teil der Kurve am Anfange der Reaktion, also unter minimaler Beeinflussung durch die Reaktionsprodukte, zur Untersuchung gelangt. Darum ist dies Verfahren geeignet, etwaige Störungen von dieser Seite zurücktreten zu lassen.

21. Zweites Verfahren. Auf der Benutzung der Integralformel **beruht ein ähnliches,** aber strengeres Verfahren[1]), um die Ordnung **einer mit Störungen behafteten** Reaktion zu ermitteln. Es stützt sich **ende Theorem**[2]): Lässt man zwei analoge Reaktionen

phys. Chemie **19**, 604. 1896.
Chemie **2**, 134. 1888.

bis zu dem gleichen Bruchteile des gesamten Umsatzes verlaufen, so verhalten sich die zugehörigen Zeiten umgekehrt wie die Geschwindigkeitsfaktoren (S. 232). Dies ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Jeder Reaktionsverlauf lässt sich unter der Formel (S. 232)

$$\frac{f(A, x)}{r} = k\vartheta$$

darstellen, wo f(A, x) eine Funktion der Anfangskonzentrationen und der Veränderlichen x ist, welche in Bezug auf diese von der Dimension Null, also von der Masseinheit unabhängig ist. Wählt man also bei Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen A_1, A_2, ... die Werte x_1, x_2, ... so, dass sie einen gleichen Bruchteil der zugehörigen A_1, A_2, ... ausmachen, so wird $f(A_1, x_1) = f(A_2, x_2) = \cdots$ Aus zwei solchen Messungen mit den Gleichungen

$$f(A_1, x_1) = r_1 k \vartheta_1; \quad f(A_2, x_2) = r_2 k \vartheta_2$$

folgt

$$\frac{r_1 k}{r_2 k} = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1},$$

wodurch der Satz bewiesen wird. Hierbei ist vorausgesetzt, dass bei den verglichenen Versuchen der Verlauf durch die gleiche Funktion der Veränderlichen dargestellt wird.

Stellt man nun Versuche mit verschiedenen Konzentrationen an und führt sie bis zum gleichen Bruchteil derselben durch[1]), dann gelten folgende Beziehungen (S. 232).

Für einen Vorgang erster Ordnung sind die Geschwindigkeitsfaktoren, und somit die Zeiten gleicher relativer Umsetzung gleich.

Für einen Vorgang zweiter Ordnung verhalten sich die Faktoren direkt, und die Zeiten gleicher relativer Umsetzung umgekehrt wie die Konzentrationen.

Für einen Vorgang dritter Ordnung verhalten sich die Faktoren wie die Quadrate der Konzentrationen, und die Zeiten gleicher relativer Umsetzung umgekehrt wie diese Quadrate u. s. w.

Als Beispiel für die Anwendung des Verfahrens diene die von A. A. Noyes[2]) vorgenommene Untersuchung über die Ordnung der Re-

---

[1]) Experimentell ist es nicht leicht, genau den gleichen Bruchteil bei den verschiedenen Versuchen zu erreichen. Sehr leicht ist es aber, einige Messungen in der Nähe des gewünschten Bruchteils auszuführen und dann den Wert der dem genauen Bruchteil entsprechenden Zeit durch Interpolation zu finden.

[2]) *Zeitschr.* f. phys. Chemie 18, 120. 1895.

aktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffhyperoxyd. Sie erfolgt nach dem Schema

$$H^2O^2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H^2O + J^2,$$

müsste also fünfter Ordnung sein. Versuche, welche Magnanini[1]) angestellt hat, ergeben, wenn man die verschiedenen Gleichungen versucht, recht gute Konstanten für die Formel dritter Ordnung, nämlich

	ϑ	x	$2k_3$
	5	48	151
	15	128	149
A = B = 1111	30	222	151
	60	357	158
	120	507	161
	∞	1111	—

Um nun die Methode der wechselnden Konzentration anzuwenden, hat Noyes entsprechende Versuche von W. Scott ausführen lassen, aus denen sich unzweideutig die zweite Ordnung ergab. Zur besseren Veranschaulichung gebe ich die Zeiten für ein Viertel der Reaktion, wie sie durch Interpolation aus den Tabellen zu ermitteln sind[2]); dabei sind nur solche Versuche brauchbar, bei denen beide Reagentien in gleichem Verhältnis und die Konzentration der Wasserstoffionen dieselbe ist[3]).

KJ = 0·01,	HJ = 0·01,	H^2O^2 = 0·02	ϑ_m = 21·7
KJ = 0·01,	HCl = 0·01,	H^2O^2 = 0·01	ϑ_m = 43·2
HJ = 0·005,	HCl = 0·005,	H^2O^2 = 0·005	ϑ_m = 97·4

Man sieht auf den ersten Blick, dass die korrespondierenden Zeiten ϑ_m den Konzentrationen 0·02, 0·01 und 0·005 umgekehrt proportional sind; die entsprechenden Produkte sind 0·434, 0·432 und 0·487.

Der Vorgang ist also zweiter Ordnung.

Ähnlich sind die Ergebnisse von Versuchen über die Wechselwirkung der Bromsäure mit Jodwasserstoff. Die Reaktion müsste nach der Formel

$$BrO^{3\prime} + 6J' + 6H^{\cdot} = Br' + 3J^2 + 3H^2O$$

von der siebenten Ordnung sein, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen konstant gehalten wird, wie in den Versuchen geschah. Sie erweist sich aber gleichfalls als zweiter Ordnung:

KJ = 0·01,	$KBrO^3$ = 0·01,	HCl = 0·04	ϑ_m = 14·2
KJ = 0·005,	$KBrO^3$ = 0·005,	HCl = 0·04	ϑ_m = 23·2

---

[1]) ...m. ital. 21, 476.
[2]) ...ng in anderer, weniger anschaulicher Weise geführt.
[3]) ... gewährt nur einen annähernden Ausgleich des ... sich diese Menge ungleich verändert.

Auch hier ändern sich die korrespondierenden Zeiten für 0·4 der Gesamtmenge umgekehrt proportional der Konzentration, und erweisen somit, dass die Reaktion zweiter Ordnung ist.

22. **Die Methode der Isolierung.** Ein drittes und wohl das beste Verfahren zur Bestimmung der Ordnung einer Reaktion besteht in der allgemeinen Anwendung der Bemerkung, die bezüglich eines relativ grossen Überschusses eines der reagierenden Stoffe bereits S. 220 gemacht worden ist. In solchen Fällen tritt nämlich der Einfluss, den ein solcher Stoff auf den Reaktionsverlauf hat, der Form nach vollkommen zurück, und man erhält Ergebnisse, die unabhängig davon sind, in welcher Weise dieser Stoff seiner Menge nach auf den Verlauf einwirkt. Dies gilt für jeden einzelnen beteiligten Stoff, und ebenso für eine Gruppe von solchen, so dass es immer möglich ist, das Massenwirkungsgesetz eines einzelnen, an der Reaktion beteiligten Stoffes für sich zu ermitteln.

Darnach gestaltet sich eine Untersuchung nach diesem Verfahren wie folgt. Es seien für die Reaktion n Stoffe, A, B, C, ... N, erforderlich. Dann stelle man ein konstantes Gemisch von B, C, ... N her, versetze es mit einer bestimmten Menge von A und bestimme den Reaktionsverlauf, woraus sich, falls keine Störungen vorliegen, ergeben wird, welche Potenz von A für den Vorgang massgebend ist. Um zu prüfen, ob Störungen vorliegen, bez. um das Ergebnis zu kontrollieren, stellt man daneben Versuche mit wechselnden Anfangsmengen von A an, während die übrigen Stoffe unverändert bleiben, und berechnet aus den für die Umsetzung gleicher Bruchteile von A erforderlichen Zeiten die Ordnung der Reaktion bezüglich A nach S. 236.

Dann stellt man ein Gemisch von A, C, D, ... N her und macht ganz dieselben Bestimmungen für B, ebenso für C und so fort bis N, womit die Aufgabe gelöst ist.

Der wesentliche Unterschied des Verfahrens gegen die früher geschilderten Methoden, der gleichzeitig dessen wesentlichen Vorteil bedingt, besteht darin, dass man die Wirkungsweise jedes beteiligten Stoffes einzeln ermittelt und dadurch die etwaigen störenden Einflüsse eindeutig auf ihre Ursache zurückführen kann.

Untersuchungen, in welcher dies Verfahren zur Anwendung gebracht worden ist, sind noch nicht veröffentlicht, doch ist es für besondere Fälle in letzter Zeit in meinem Laboratorium mehrfach zur Anwendung gelangt und hat sich auch in solchen Fällen bewährt, wo *die beiden anderen* Methoden fehlgeschlagen sind.

23. Die Vereinfachung der Reaktionen. Es hat lange Zeit gedauert, bevor man eine unzweifelhafte Reaktion dritter Ordnung aufgefunden hat, und von höherer Ordnung ist bisher keine bekannt. Diese Thatsache ist unerwartet, von welchem Standpunkte man sie auch betrachten mag, denn unter den untersuchten Vorgängen befinden sich viele, die höherer Ordnung zu sein scheinen, wenn man ihre Formelgleichung betrachtet, und zwar sowohl wenn man sie nach der alten Weise, wie unter Rücksichtnahme auf die Dissociation schreibt.

Ein auffälliges Beispiel hierfür bietet die von J. J. Hood zuerst und dann genauer von A. A. Noyes und R. S. Wason (S. 225) untersuchte Reaktion zwischen Ferrosalzen und Chloraten. Die gewöhnliche Gleichung

$$6\,FeCl^2 + KClO^3 + 6\,HCl = 6\,FeCl^3 + KCl + 3\,H^2O$$

lässt eine Reaktion dreizehnter Ordnung erwarten, und die Ionengleichung

$$6\,Fe^{\cdot\cdot} + ClO^{3\prime} + 6\,H^{\cdot} = 6\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl^{\prime} + 3\,H^2O$$

ergiebt die gleiche Forderung; trotzdem ist sie dritter Ordnung.

Dieser Fall ist nicht der einzige; bei zahlreichen anderen Reaktionen tritt ähnliches auf, so dass gar kein Zusammenhang zwischen der Ordnung der Reaktion und den Molekularverhältnissen der Formelgleichung zu bestehen scheint (vgl. S. 225 ff.). Andererseits ist aber ein solcher Zusammenhang zu erwarten. Zwar die Begründung dieser Erwartung auf kinetische Hypothesen, nach welchen die Wahrscheinlichkeit des „Zusammentreffens" der erforderlichen Molekeln in der Lösung massgebend für die Ordnung der Reaktion sein soll, wird man nicht als bindend anerkennen, denn es wäre hier nicht der erste Fall, in dem die Erfahrung den auf die kinetischen Anschauungen gegründeten Erfahrungen stracks zuwider läuft. Wohl aber besteht eine energetische Ableitung für die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, in welchen die Molekularzahlen als Potenzexponenten der Konzentrationen der beteiligten Stoffe auftreten. Diese Gleichgewichtsgleichung steht nun wieder in engem Zusammenhange mit den Gleichungen für die **Geschwindigkeiten** der direkten und der umgekehrten Reaktion, indem das Gleichgewicht dann eintritt, wenn beide Geschwindigkeiten entgegengesetzt gleich geworden sind. Daraus folgt, dass die Formel für die ...er beiden Reaktionen (bis auf beiderseits gleiche ...tsprechenden Seite der Gleichgewichtsgleichung ..., dass sie die Molekularzahlen im Potenz-

In Formeln stellt sich dies folgendermassen dar. Haben wir die Reaktionsgleichung in molekularen Formeln

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + \cdots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + \cdots,$$

und bezeichnen wir mit $\alpha_1 \alpha_2 \ldots.$ und $\beta_1 \beta_2 \ldots.$ die molekularen Konzentrationen der Stoffe A und B, so hat die Gleichgewichtsgleichung die Gestalt

$$\frac{\alpha_1^{m_1} \cdot \alpha_2^{m_2} \ldots}{\beta_1^{n_1} \cdot \beta_2^{n_2} \ldots} = \text{const.}$$

Andererseits haben die Geschwindigkeitsgleichungen für die beiden Reaktionen die allgemeine Form

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k f(\alpha_1, \alpha_2 \ldots), \quad \frac{-dx}{d\vartheta} = k' \varphi(\beta_1, \beta_2 \ldots),$$

wo in der zweiten Gleichung $-dx$ gesetzt ist, weil die für die erste Gleichung gewählte Veränderliche x sich in der zweiten im entgegengesetzten Sinne ändert. Gleichgewicht tritt ein, wenn die Summe beider entgegengerichteten Geschwindigkeiten Null wird, d. h. wenn

$$\frac{f(\alpha_1, \alpha_2 \ldots)}{\varphi(\beta_1, \beta_2 \ldots)} = \frac{k'}{k} = \text{const.}$$

ist. Vergleicht man diese Formel mit der früheren Gleichgewichtsgleichung, so folgt

$$f(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) = C . \alpha_1^{m_1} . \alpha_2^{m_2} \ldots$$
$$\varphi(\beta_1, \beta_2, \ldots) = C' . \beta_1^{n_1} . \beta_2^{n_2} \ldots,$$

wo C und C′ Konstanten sind, welche die Grössen $\alpha \ldots \beta \ldots m \ldots n$ nicht oder als gleichen Faktor enthalten können.

Es liegt demnach allerdings ein erheblicher Grund vor, die Ordnung der Reaktion gemäss der molekularen Formel des Vorganges zu erwarten, und es muss nach den Gründen gefragt werden, welche die Abweichungen von den Thatsachen verursachen.

Die nächstliegende, zuerst wohl von van't Hoff ausgesprochene Erklärung ist die, dass thatsächlich in jedem Falle die Ordnung der Reaktion der Molekelzahl der bestimmenden Reaktionsgleichung entspricht, dass aber in vielen Fällen das nachweisbare Schlussergebnis der Reaktion dadurch zu Stande kommt, dass die primär entstandenen Produkte eine weitere Umwandlung erfahren. Nimmt man weiter an (was in manchen Fällen nachweisbar ist), dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieses zweiten Prozesses weit grösser ist als die des ersten, so *hängt die Ordnung* der Geschwindigkeitsgleichung nur von der Formel

des ersten Prozesses ab, von der die Formel der beobachteten Gesamtreaktion wesentlich verschieden sein kann.

Als Beispiel hierfür mag die von van't Hoff und seinen Schülern untersuchte Zersetzung des Arsenwasserstoffs [1]) dienen. Gemäss unseren gegenwärtigen Kenntnissen müssten wir sie schreiben

$$4 AsH^3 = As^4 + 6 H^2,$$

da kleinere Molekeln des Arsens als As^4 bei den in Betracht kommenden niederen Temperaturen nicht beobachtet sind. Wir hätten also eine Reaktion vierter Ordnung zu erwarten; statt dessen ist sie ausgeprägt erster Ordnung, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Zeit in Stunden	Druck in mm	$k = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{A}{A-x}$
0	784·84	—
3	878·50	0·0908
4	904·05	0·0905
5	928·02	0·0908
6	949·28	0·0905
7	969·08	0·0906
8	987·19	0·0906

Für die Berechnung ist zu bemerken, dass, da vier Volume Arsenwasserstoff sich in sechs Volume Wasserstoff verwandeln, der Druck bei vollständiger Zersetzung um die Hälfte zunimmt. Benutzt man daher den Anfangsdruck als Mass für den vorhandenen Arsenwasserstoff, so ist x, die zersetzte Menge, in gleichem Masse durch den doppelten Betrag der Druckzunahme gegeben, da die Versuche bei konstantem Volum ausgeführt wurden.

Um auf diesen Fall das oben angegebene Erklärungsprinzip anzuwenden, muss angenommen werden, dass die Reaktion thatsächlich in zwei Phasen (oder mehreren) verläuft. In der ersten folgt sie der Gleichung

$$AsH^3 = As + 3 H,$$

und dies ist der Vorgang, der mit messbarer (geringer) Geschwindigkeit verläuft. An diese bestimmende Reaktion schliessen sich die beiden anderen

$$4 As = As^4$$

und

$$2 H = H^2,$$

welche beide so schnell verlaufen, dass zu keiner Zeit eine nachweis-[...] Menge eines der links stehenden (unbekannten) Stoffe vorhanden [...]se beiden letzten Vorgänge nichts mit dem Ausgangsmaterial

[1]) [...] chemischen Dynamik, 2. Aufl. von E. Cohen. Leipzig 1896, S. 2.

AsH^3 zu thun haben, so beeinflussen sie auch dessen Reaktion schwindigkeit und -gleichung nicht.

Ein anderer beachtenswerter Fall der Reaktionsvereinfachung von L. Th. Reicher[1]) bei der Verseifung des Chloralhydrats beobac worden. Die Reaktion wäre nach der älteren Formulierung zwe Ordnung, nämlich

$$CCl^3CH(OH)^2 + NaOH = Cl^3 + HCO^2Na + H^2O$$

und ebenso nach der Ionenformel

$$CCl^3CH(OH)^2 + OH' = CHCl^3 + HCOO' + H^2O;$$

sie verläuft aber durchaus nach der ersten Ordnung:

ϑ	A—x	K_2	K_1
0	28·68	—	—
181	26·70	3·52	8·94
396	24·67	3·63	8·85
587	23·13	3·71	8·78
775	21·77	3·82	8·70
∞	10·89	—	—

Unter K_2 stehen die „Konstanten“ zweiter Ordnung; sie neh stetig zu. Viel konstanter sind die Werte unter K_1, wenn auch ein geringer „Gang“ unverkennbar ist.

Zur Erklärung nimmt Reicher an, dass der sich zersetzende nicht das Chloralhydrat ist, sondern ein durch Einwirkung des Nat daraus entstehendes Alkalisalz. Die Reaktion wäre dann nach Schreibweise etwa

$$CCl^3.CNa(OH)^2 = CCl^3H + HCOONa,$$

oder nach dem Ionenschema

$$CCl^3.C(OH)^{2'} = CCl^3H + HCOO',$$

in welchem das unverändert bleibende Natrium beiderseits fortgelasse

Eine genauere Untersuchung des Falles, für welche jetzt hi chende Mittel zu Gebote stehen, wäre nicht ohne Interesse.

Bei der Reaktion von Hood (S. 225) stösst eine ähnliche Deu auf grössere Schwierigkeiten. Man müsste eine primäre Reaktion drei beteiligten Stoffe annehmen, bei welcher nur je eine Molekel teiligt ist, etwa dergestalt

$$Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + ClO^{3'} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + HClO^{3'},$$

worauf der für sich nicht existenzfähige Komplex $HClO^{3'}$ in ir einer Weise sekundär sich weiter umsetzen müsste, z. B. nach

$$2HClO^{3'} = ClO^{2'} + ClO^{3'} + H^2O$$

[1]) *Rec. Pays-Bas* 4, 347. 1885 nach Maanbl. v. Natuurwet. 12, 78. 188

in die Ionen der Chlorsäure und der chlorigen Säure. Letzteres würde dann weiter nach

$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + ClO^{2\prime} + 4\,H^{\cdot} = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl^{\prime} + 2\,H^{2}O$$

reagieren, und diese Reaktionen müsste dann so viel schneller als die erste verlaufen, dass ihre Geschwindigkeit dieser gegenüber praktisch unendlich ist und sich bei den Messungen nicht geltend macht.

Zu gunsten einer solchen Anschauung könnte man anführen, dass erfahrungsmässig die sämtlichen niedrigeren Oxydationsstufen des Chlors schneller reduziert werden als die Chlorsäure. Dagegen spricht aber die völlige Willkür in der Annahme eines solchen primären Reaktionsvorganges, für den kein anderer chemischer Grund vorhanden ist. Ein Fortschritt in dieser Frage erfordert vor allen Dingen weitere, auf diesen Punkt gerichtete Experimentaluntersuchungen.

Schliesslich soll nicht unterlassen werden, zu bemerken, dass durch die vorliegenden Thatsachen die S. 219 gemachte Bemerkung zu gunsten der Dissociationstheorie einigermassen an Gewicht verliert.

24. **Verhältnis zur Gleichgewichtsformel.** Schliesslich muss noch gefragt werden, wie sich diese Hypothesen mit den oben (S. 239) erörterten Beziehungen zwischen der Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit und der für das chemische Gleichgewicht vereinigen lassen. Die Antwort ist, dass die letzteren in diesen Fällen keine unmittelbare Anwendung finden und daher ein Einwand von dieser Seite ausgeschlossen ist. Dies liegt im Wesen der Sache, denn da die Voraussetzung jenes Erklärungsversuches darin besteht, dass die Produkte des primären Vorganges durch den sekundären alsbald weiter umgewandelt werden, so ist die Grundbedingung des chemischen Gleichgewichts, dass nämlich die Produkte des Vorganges unter Bildung der ursprünglichen Stoffe aufeinander wirken, nicht erfüllt, und die Gesetze des Gleichgewichts finden auf diesen Vorgang keine Anwendung.

In dieser letzten Betrachtung liegt voraussichtlich ein Kriterium für die Berechtigung jener Annahmen. Denn hiernach sollten solche Unterschiede zwischen der Ordnung der Reaktion und der beteiligten Molekelzahl nur in solchen Fällen möglich sein, wo der Vorgang nicht umkehrbar ist; bei Vorgängen, in denen die Ausgangsstoffe aus den Produkten sich wieder zurückbilden können, sollte Molekelzahl und [illegible] einstimmen. Es sind bisher zu wenig Vorgänge [illegible] ht worden, als dass man ein begründetes [illegible] ob diese Forderung von der Erfahrung

25. Das Koexistenzprinzip. Die vorstehend geschilderten Fälle der chemischen Vorgänge umfassen keineswegs alle vorkommenden. Sie sind vielmehr Grenzfälle, denen sich die thatsächlichen Erscheinungen unter Umständen mehr oder weniger nähern können, die sie aber thatsächlich nie erreichen.

Vor allen Dingen findet die bei der Rechnung vorausgesetzte Einfachheit und Einheitlichkeit der Reaktion in den seltensten Fällen streng statt. Vielmehr verlaufen fast immer mehrere Vorgänge gleichzeitig, und nur wenn einer von ihnen den anderen stark überlegen ist, entsteht ein scheinbar einfacher Prozess. Es ist ein Verhalten, wie es uns auch überall in der Physik entgegentritt. Beim freien Fall eines schweren Körpers ist die Geschwindigkeit auch nicht genau proportional der Zeit, gemäss der Formel $v = gt$, sondern g ist veränderlich, und die Bemessung von v erfordert eine besondere Feststellung, da sowohl der Körper sich gegen die Erde, wie auch diese sich gegen den Körper bewegt.

In der Chemie wird aber wie in der Physik die verwirrende Mannigfaltigkeit der gleichzeitigen Wirkungen übersichtlich durch ein gleiches Prinzip: das der Unabhängigkeit des Verlaufes jedes individuellen Vorganges von allen anderen. Wie bei der Einwirkung beliebig vieler Kräfte auf einen Massenpunkt jede Kraft so wirkt, als wäre sie allein thätig, so lässt sich für jeden noch so zusammengesetzten chemischen Vorgang der Satz aufstellen, dass seine Teilvorgänge nach den gleichen Gesetzen verlaufen, welche oben für einfache Vorgänge auseinandergesetzt wurden.

Dieses Prinzip der Koexistenz chemischer Vorgänge liegt implicite zahlreichen Betrachtungen und theoretischen Erörterungen auf diesem Gebiete zu Grunde. Indessen scheint es doch nötig, es formell auszusprechen, denn es bildet neben dem Gesetz, dass die chemische Wirkung proportional der Menge ist, die Grundlage der chemischen Dynamik.

Das Prinzip hat an und für sich den Charakter eines Axioms, denn es ist vorausgesetzt, so wie man chemische Reaktionsgeschwindigkeiten als Wirkungen bestimmter Ursachen im allgemeinsten Sinne auffasst. Der Beweis aber, dass es sich in Übereinstimmung mit der Weise befindet, in welcher chemische Reaktionen aufgefasst und dargestellt werden, muss erfahrungsmässig erbracht werden. Es hat sich nun thatsächlich bei allen Anwendungen, welche von dem Prinzip gemacht wurden, dasselbe durch die Erfahrung bestätigt gefunden. In der Folge wird eine Anzahl von Anwendungen gezeigt, und seine Richtigkeit dadurch bewährt werden. Um die Art der Anwendung zu zeigen, sei *alsbald ein Beispiel* gegeben.

In der früher (S. 205) erwähnten Arbeit über den Zerfall wässeriger Lösungen von Methylacetat bei Gegenwart von Säuren ist keine Rücksicht auf die Essigsäure genommen worden, welche im Laufe der Reaktion frei wird. Dies geht an, so lange die Reaktionsgeschwindigkeit gross ist. Untersucht man aber z. B. die Wirkung der Essigsäure selbst, so würde die Vernachlässigung des erwähnten Umstandes erhebliche Fehler veranlassen.

Ist die Menge von Methylacetat B, die von ursprünglich vorhandener Essigsäure A, so würde die Gleichung ohne Rücksicht auf die freiwerdende Säure lauten

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = kA(B-x).$$

Dazu tritt aber eine weitere Umwandlung des Methylacetats infolge der freiwerdenden Essigsäure. Die Menge derselben zur Zeit ϑ ist x, die daher rührende Reaktionsgeschwindigkeit also

$$\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right) = kx(B-x)$$

und die wirkliche Geschwindigkeit ist die Summe der beiden Teilgeschwindigkeiten

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(A+x)(B-x).$$

Das Integral lautet

$$\ln\frac{B(A+x)}{A(B-x)} = k(A+B)\vartheta.$$

Etwas verwickelter wird der Ausdruck, wenn eine andere Säure genommen wird. Dann sind die Konstanten C nicht mehr in den beiden Teilgleichungen dieselben, sondern verschieden, etwa k′ und k. Die Summengleichung lautet

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k'A + kx)(B-x)$$

und die Integration giebt

$$\ln\left(\frac{B}{B-x}\cdot\frac{k'A+kx}{k'A}\right) = (k'A+kB)\vartheta,$$

oder, wenn man $\frac{k}{k'A} = \beta$ setzt,

$$\ln\frac{B}{B-x}\cdot(1+\beta x) = k'A(1+\beta B)\vartheta.$$

Als Beispiel gebe ich eine Versuchsreihe mit Ameisensäure. Die Einzelheiten der Rechnung sind in der Abhandlung[1]) nachzusehen; es war A = 1338 und B = 1370.

ϑ	x	$\log\left(\frac{B}{B-x}\cdot\frac{k'A+kx}{k'A}\right)$	k'A + kB
1440	133	0·0558	0·0000388
2880	261	0·1135	0·0000394
5760	483	0·2297	0·0000399
8640	665	0·3424	0·0000396
11520	810	0·4539	0·0000394
14400	917	0·5553	0·0000386
17280	1024	0·6785	0·0000393
21600	1136	0·8566	0·0000396

Der Wert k'A + kB zeigt sich der Theorie gemäss konstant[2]).

26. **Formulierung des Koexistenzprinzipes.** An den vorgeführten Beispielen sieht man, in welcher Form von dem Koexistenzprinzip Gebrauch gemacht wird. Man kann es in allgemeinster Fassung so darstellen

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 X_1 X_1' \ldots + k_2 X_2 X_2' \ldots + k_3 X_3 X_3' \ldots,$$

oder abgekürzt
$$\frac{dx}{d\vartheta} = \Sigma(kXX'\ldots),$$

wo $X_1 X_1' \ldots$ u. s. w. Funktionen von x darstellen, welche im einfachsten Falle die Form $X = A \pm x$ haben; man kann dann auch schreiben

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \Sigma k(A \pm x)(B \pm x)\ldots$$

Die Summierung Σ erstreckt sich über so viel Glieder, als Teilvorgänge vorhanden sind; letztere können von gleicher oder verschiedener Ordnung sein.

27. **Verwickeltere Reaktionen.** Wir verlassen nunmehr die Voraussetzung, dass ausser der Änderung in der wirksamen Menge oder Konzentration der bei der Reaktion beteiligten Stoffe keine Ursache vorhanden ist, welche auf die Geschwindigkeit einwirkt. Denn diese Voraussetzung ist in aller Strenge nie erfüllt, und es ist bereits erwähnt worden, dass sowohl die Temperatur, wie die Beschaffenheit der

[1]) J. pr. Ch. (2) 28, 482. 1883.

[2]) Streng genommen liegt hier noch eine weitere Verwickelung wegen der Veränderlichkeit des Dissociationsgrades der vorhandenen Säuren vor; von dieser ist der Einfachheit wegen oben abgesehen worden.

Stoffe, welche im Reaktionsgebiete zugegen sind, auch wenn diese nicht nachweisbar an der Reaktion teilnehmen, einen unter Umständen sehr grossen Einfluss ausübt. Den Temperatureinfluss kann man im allgemeinen durch experimentelle Hilfsmittel genügend ausschalten, indem man die Reaktion in einer Umgebung von konstanter Temperatur verlaufen lässt, deren Wärmekapazität gross genug ist, um etwaige Wärmeentwicklungen oder -aufnahmen seitens des Reaktionsgemisches ohne wesentliche Temperaturänderung auszugleichen. Nicht ganz so steht es mit dem Einflusse der Stoffe, welche bei der Reaktion zugegen sind. Zwar diejenigen, die von vornherein vorhanden waren, und auch durch das Verschwinden der Ausgangsmaterialien, wie durch das Entstehen der Reaktionsprodukte nicht geändert werden, behalten während des Vorganges einen konstanten Einfluss, der sich nur in dem absoluten Werte der Konstanten k bethätigt, nicht aber in einer Veränderlichkeit des Geschwindigkeitskoëffizienten. In sehr vielen Fällen haben aber noch sowohl die bei der Reaktion entstehenden, wie die verschwindenden Stoffe einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf, der nicht in der oben behandelten primären Massenwirkung besteht. Von solchen Einflüssen lassen sich folgende Arten unterscheiden: Reaktionen mit Nebenwirkungen, solche mit Gegenwirkungen, mit Folgewirkungen und endlich katalytische Beeinflussungen. Die wesentlichen Eigentümlichkeiten dieser Komplikationen bestehen in folgendem.

Nebenwirkungen erfolgen, wenn die Ausgangsstoffe, statt nach einer einzigen chemischen Formel zu reagieren, dies nach mehreren thun, oder statt eines einzigen Produktes (bez. einer einzigen Gruppe zusammengehöriger Produkte) deren mehrere geben. Nach dem Koexistenzprinzip wird man den Fall derart behandeln können, dass man zu der die Hauptreaktion darstellenden Gleichung noch additiv so viele andere hinzusetzt, als Nebenreaktionen vorhanden sind. Da nach der Voraussetzung diese die Ausgangsstoffe treffen, so tritt in allen Formeln die Veränderliche x in der Gestalt A — x, B — x, etc. auf, und wir haben als allgemeines Schema

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x)(B-x)(C-x)\cdots + k_2(A-x)(B-x)\cdots + k_3(A-x)\cdots,$$

wobei keineswegs alle Grössen A, B, C .... in jedem summatorischen Gliede der Gleichung wiederzukehren brauchen; vielmehr können die sich superponierenden Reaktionen ganz wohl von verschiedener Ordnung sein.

Gegenwirkungen bestehen darin, dass die entstehenden Stoffe sich wieder in die ursprünglich vorhandenen zurückverwandeln können. Diese

[illegible] und man wird pri[illegible]
[illegible] Vorgänge von Gegenw[illegible]
[illegible] meist nur in unmessbar gering[illegible]
[illegible] unterliegen der Formel

$$[\text{illegible}]\ (A-x)(B-x)(C-x)\ldots = k_n x^n.$$

[illegible] beteiligte Zahl der Molek[illegible]

[illegible] chemischer Vorgänge haben di[illegible] das Zusammentreten mehrer[illegible] gleich der höchsten Ordnung d[illegible] aus dem Anblick der Forme[illegible] die mit x behafteten Glieder der Tei[illegible] zueinander treten. Anders verhalten sich di[illegible] Vorgänge.

Katalytisch nennt man solche Vorgänge, bei denen die Geschwi[illegible] durch die Anwesenheit von Stoffen geändert wird, die na[illegible] Ablauf der Reaktion sich in demselben Zustande befinden wie zu An[illegible]fang. Sind solche Stoffe zwar vorhanden, aber bei der Reaktion nic[illegible] veränderlich, so beeinflussen sie nur den Zahlenwert der Geschwindig[illegible]keitskonstanten, ohne sonst etwas an der Formel zu ändern. Ander[illegible] wird es, wenn die an der Reaktion teilnehmenden Stoffe daneben noc[illegible] katalytische Wirkung äussern. Dann erfolgt die katalytische Geschwi[illegible]digkeitsänderung in wechselndem Masse. Wir können sie in erster An[illegible]näherung der Erfahrung gemäss proportional der Konzentration de[illegible] katalytischen Stoffes annehmen, und haben an Stelle des konstante[illegible] Geschwindigkeitskoëffizienten einen entsprechend veränderlichen zu setze[illegible]

Ist [illegible] einer der Ausgangsstoffe katalytisch wirksam, so ist sta[illegible] [illegible] k + k'(A — x) und die Reaktionsgleichung wird

$$\frac{dx}{d\vartheta} = [k + k'(A-x)](A-x)(B-x)(C-x)\ldots,$$

während sie im Falle der katalytischen Wirkung eines der Produk[illegible] die Gestalt annimmt

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k + k'x)(A-x)(B-x)(C-x)\ldots$$

[illegible] Ordnung der Reakti[illegible]
[illegible] wird. Ein[illegible]
[illegible] vorhand[illegible]

tritt eine entsprechend grössere Anzahl von Faktoren hinzu, und Ordnung der Reaktion steigt um mehr als einen Grad.

Nicht immer erscheint die Formulierung des katalytischen Einsses so einfach. Zuweilen ist der Beschleunigungsfaktor der Menge freiwerdenden Stoffes nicht einfach proportional, sondern eine verckeltere Funktion dieser Grösse [1]). Prinzipiell wird dadurch nichts ues geschaffen; man hat eben nur jene Funktion von x an Stelle ser Grösse in die Geschwindigkeitsgleichung zu setzen.

Folgewirkungen endlich sind vorhanden, wenn die Produkte r Reaktion aufeinander oder auf die Ausgangsstoffe wirken. Sie wern durch das gleichzeitige Bestehen mehrerer Differentialgleichungen r die Geschwindigkeit gekennzeichnet.

In den nachstehenden Paragraphen sollen die wichtigsten Verhältsse eingehender dargelegt werden, die sich bei der Anwendung des gemeinen Schemas auf die typischen Fälle ergeben.

28. **Fälle mit Nebenreaktionen.** Die einfachsten Bedingungen ben wir, wenn neben einer Reaktion erster Ordnung eine andere, eichfalls erster Ordnung, mit einem anderen Geschwindigkeitskoëffinten verläuft. Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x) + k_2(A-x) = (k_1 + k_2)(A-x).$$

Man sieht, dass es sich wieder um eine Reaktion erster Ordnung ndelt, deren Geschwindigkeitskoëffizient gleich der Summe der beiden öffizienten ist, welche den gleichzeitig verlaufenden Reaktionen angeren. Die entsprechende Integralgleichung lautet:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{A}{A-x} = K$$

d lässt nur die Summe beider Geschwindigkeiten berechnen. Um e Grössen k_1 und k_2 einzeln zu haben, muss man noch eine andere leichung zwischen ihnen ermitteln. Man erhält eine solche, wenn an zu irgend einer Zeit das Verhältnis der beiden Umwandlungsodukte der ursprünglichen Substanz bestimmt. Da die Geschwindigit, mit welcher sich jedes von ihnen bildet, sowohl der wirksamen enge $A-x$ des Ausgangsstoffes, wie auch dem Geschwindigkeitskoëffienten k proportional ist, der erste Faktor aber für beide Reaktionen jedem Augenblicke gleich ist, so muss während des ganzen Reaktions-

wenn bei der Reaktion eine Säure gebildet wird, die n freiwerdende Wasserstoffionen die katalytische

Art von Reaktionen ist ausserordentlich verbreitet, und man wird prinzipiell zugeben dürfen, dass alle chemischen Vorgänge von Gegenwirkungen begleitet sind, wenn diese auch meist nur in unmessbar geringer Menge stattfinden. Vorgänge dieser Art unterliegen der Formel

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x)(B-x)(C-x)\cdots - k_2 x^n,$$

wo wieder n die bei der Gegenreaktion beteiligte Zahl der Molekeln angiebt.

Diese beiden verwickelteren Fälle chemischer Vorgänge haben die Eigenschaft, dass ihre Ordnung durch das Zusammentreten mehrerer Prozesse nicht geändert wird; sie ist gleich der höchsten Ordnung der vorhandenen Teilvorgänge, wie sich das aus dem Anblick der Formeln unmittelbar ergiebt, in welchen die mit x behafteten Glieder der Teilvorgänge nur additiv zueinander treten. Anders verhalten sich die katalytischen Vorgänge.

Katalytisch nennt man solche Vorgänge, bei denen die Geschwindigkeit durch die Anwesenheit von Stoffen geändert wird, die nach Ablauf der Reaktion sich in demselben Zustande befinden wie zu Anfang. Sind solche Stoffe zwar vorhanden, aber bei der Reaktion nicht veränderlich, so beeinflussen sie nur den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten, ohne sonst etwas an der Formel zu ändern. Anders wird es, wenn die an der Reaktion teilnehmenden Stoffe daneben noch katalytische Wirkung äussern. Dann erfolgt die katalytische Geschwindigkeitsänderung in wechselndem Masse. Wir können sie in erster Annäherung der Erfahrung gemäss proportional der Konzentration des katalytischen Stoffes annehmen, und haben an Stelle des konstanten Geschwindigkeitskoëffizienten einen entsprechend veränderlichen zu setzen.

Ist z. B. einer der Ausgangsstoffe katalytisch wirksam, so ist statt k zu setzen $k + k'(A-x)$ und die Reaktionsgleichung wird

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \left[k + k'(A-x)\right](A-x)(B-x)(C-x)\ldots,$$

während sie im Falle der katalytischen Wirkung eines der Produkte die Gestalt annimmt

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k + k'x)(A-x)(B-x)(C-x)\ldots.$$

In beiden Fällen ändert sich die Ordnung der Reaktionsgleichung, indem sie um eine Stufe höher wird. Entstehen mehrere katalytische Stoffe, oder wirken die vorhandenen auf mehrere Reaktionsbestandteile,

tritt eine entsprechend grössere Anzahl von Faktoren hinzu, und Ordnung der Reaktion steigt um mehr als einen Grad.

Nicht immer erscheint die Formulierung des katalytischen Einflusses so einfach. Zuweilen ist der Beschleunigungsfaktor der Menge des freiwerdenden Stoffes nicht einfach proportional, sondern eine verwickeltere Funktion dieser Grösse[1]). Prinzipiell wird dadurch nichts Neues geschaffen; man hat eben nur jene Funktion von x an Stelle dieser Grösse in die Geschwindigkeitsgleichung zu setzen.

Folgewirkungen endlich sind vorhanden, wenn die Produkte der Reaktion aufeinander oder auf die Ausgangsstoffe wirken. Sie werden durch das gleichzeitige Bestehen mehrerer Differentialgleichungen für die Geschwindigkeit gekennzeichnet.

In den nachstehenden Paragraphen sollen die wichtigsten Verhältnisse eingehender dargelegt werden, die sich bei der Anwendung des allgemeinen Schemas auf die typischen Fälle ergeben.

28. **Fälle mit Nebenreaktionen.** Die einfachsten Bedingungen haben wir, wenn neben einer Reaktion erster Ordnung eine andere, gleichfalls erster Ordnung, mit einem anderen Geschwindigkeitskoëffizienten verläuft. Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x) + k_2(A-x) = (k_1 + k_2)(A-x).$$

Man sieht, dass es sich wieder um eine Reaktion erster Ordnung handelt, deren Geschwindigkeitskoëffizient gleich der Summe der beiden Koëffizienten ist, welche den gleichzeitig verlaufenden Reaktionen angehören. Die entsprechende Integralgleichung lautet:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\vartheta} \ln \frac{A}{A-x} = K$$

und lässt nur die Summe beider Geschwindigkeiten berechnen. Um die Grössen k_1 und k_2 einzeln zu haben, muss man noch eine andere Gleichung zwischen ihnen ermitteln. Man erhält eine solche, wenn man zu irgend einer Zeit das Verhältnis der beiden Umwandlungsprodukte der ursprünglichen Substanz bestimmt. Da die Geschwindigkeit, mit welcher sich jedes von ihnen bildet, sowohl der wirksamen Menge $A - x$ des Ausgangsstoffes, wie auch dem Geschwindigkeitskoëffizienten k proportional ist, der erste Faktor aber für beide Reaktionen in jedem Augenblicke gleich ist, so muss während des ganzen Reaktions-

[1]) Dies tritt z. B. ein, wenn bei der Reaktion eine Säure gebildet wird, die teilweise dissociiert ist, und deren freiwerdende Wasserstoffionen die katalytische Wirkung üben.

verlaufes das Verhältnis der beiden Produkte stets dasselbe sein und auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten darstellen. Bezeichnen wir die gleichzeitigen Mengen dieser Produkte mit x_1 und x_2, so ist

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} = \alpha,$$

und mit Hilfe dieser und der vorigen Gleichung kann man k_1 und k_2 einzeln bestimmen; aus $k_1 + k_2 = K$ und $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$ folgt

$$k_1 = \frac{K\alpha}{\alpha + 1} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{K}{\alpha + 1}.$$

Am einfachsten wird die Bestimmung von α, wenn man die Reaktion praktisch zu Ende gehen lässt, da sich dann die Analyse nur auf die beiden Umwandlungsprodukte zu erstrecken hat, während vorher auch noch der ursprüngliche Stoff zugegen war.

Die Erweiterung der Betrachtung auf den Fall dreier und mehrerer Reaktionen erster Ordnung nebeneinander macht gar keine Schwierigkeiten; man erhält einerseits die Summe der Koëffizienten $k_1 + k_2 + k_3 + \ldots$, andererseits durch die Analyse die Verhältnisse $k_1 : k_2 : k_3 : \ldots$, wodurch immer die nötige Zahl von Gleichungen gegeben ist.

Fälle dieser Art sind, obwohl sie unzweifelhaft sehr zahlreich in der Laboratoriums- und Fabrikpraxis vorkommen, bisher unter diesem Gesichtspunkte noch nicht untersucht worden.

29. **Nebenwirkungen höherer Ordnung.** Haben wir zwei Reaktionen zweiter Ordnung, die unter gleichen Verhältnissen zu zwei verschiedenen (z. B. isomeren) Produkten führen, so gilt zunächst

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x)(B-x) + k_2(A-x)(B-x),$$

oder

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 + k_2)(A-x)(B-x)$$

und das Integral für $\vartheta = 0$ und $x = 0$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{(A-B)\vartheta} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)}.$$

Auch hier gilt, wie für den ersten Fall, dass die Reaktion mit der Summe der Geschwindigkeitskoëffizienten genau wie eine gewöhnliche Reaktion zweiter Ordnung verläuft, und dass deren Untersuchung nur die Summe $k_1 + k_2 = K$ kennen lehrt. Das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$ ermitteln wir gleichfalls am besten aus dem Verhältnis der beiden Produkte nach Vollendung der Reaktion, denn ganz die gleichen Betrach-

ungen wie im ersten Falle lehren, dass während des ganzen Verlaufes und daher auch nach Beendigung der Reaktion die Mengen der entstehenden Produkte im Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten stehen.

Weitere Fälle ergeben sich, wenn Reaktionen verschiedener Ordnung gleichzeitig nebeneinander verlaufen. Die Reaktionsgleichungen dafür lassen sich leicht aufstellen, doch ist näher auf sie einzugehen noch kein Grund vorhanden, da keine durchgeführten Versuchsreihen vorliegen, welche rechnerische Bearbeitung verlangen.

30. **Gegenreaktionen.** Eine zweite Art der Verwickelung tritt ein, wenn die erzeugten Stoffe unter den Versuchsumständen so aufeinander reagieren können, dass sich die ursprünglichen Substanzen zurückbilden. Die hier auftretende Reaktionsgeschwindigkeit ist als der Unterschied zweier entgegenlaufender Reaktionen anzusehen, da hier die zweite Reaktion den Umsetzungsbetrag der ersten zu vermindern strebt.

Im einfachsten Falle der Reaktionen erster Ordnung haben wir:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A_1 - x) - k_2(A_2 + x),$$

indem die ursprüngliche Menge A_1 des ersten Stoffes durch die Reaktion sich vermindert, während die ursprüngliche Menge A_2 des umgewandelten Stoffes sich gleichzeitig um ebensoviel vermehrt.

Aus der Gestalt der Formel

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 A_1 - k_2 A_2) - (k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2)\left(\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2} - x\right)$$

sieht man, dass es sich wieder um eine Reaktion erster Ordnung handelt, in der nur an Stelle des Anfangswertes A der Ausdruck $\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2}$, und an Stelle des Geschwindigkeitskoëffizienten die Summe beider getreten ist. Der erste Ausdruck geht für den Fall, dass vom Umwandlungsprodukt von vornherein nichts vorhanden war, also $A_2 = 0$ ist, in die einfachere und in ihrer Bedeutung anschaulichere Form $\frac{k_1}{k_1 + k_2} A_1$ über. Setzen wir der Kürze wegen die Konstante $\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2}$, bez. $\frac{k_1 A_1}{k_1 + k_2}$ gleich C, so haben wir

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 + k_2)(C - x)$$

und das Integral

$$\ln(C - x_0) - \ln(C - x) = (k_1 + k_2)\vartheta.$$

Aus der Beobachtung des Reaktionsverlaufes erfährt man nur eine Beziehung zwischen den beiden Koëffizienten. Eine zweite erhält man, wenn man in der Differentialgleichung $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$ oder in der Integralgleichung $\vartheta = \infty$ setzt, d. h. den Gleichgewichtszustand beobachtet. Man erhält

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_2 + \xi}{A_1 - \xi} = \alpha,$$

wenn man mit ξ den besonderen Wert bezeichnet, welchen x beim Gleichgewicht annimmt. In Worten heisst das Ergebnis: Die Geschwindigkeitskoëffizienten verhalten sich wie die Mengen der bei den entsprechenden Reaktionen gebildeten (nicht verbrauchten) Stoffe im Gleichgewicht.

Man erhält natürlich das gleiche Ergebnis, wenn man, statt die Reaktionsgeschwindigkeit Null zu setzen, die Reaktionsdauer unendlich gross nimmt, also

$$\ln\left(\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2} - x_0\right) - \ln\left(\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2} - x\right) = (k_1 + k_2)\infty.$$

Da das erste Glied eine Konstante ist, muss das zweite $= -\infty$ werden, d. h. der Klammerausdruck unter dem Logarithmus gleich Null. Aus

$$\frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2} - \xi = 0,$$

wo ξ wieder den bestimmten Wert von x bedeutet, bei dem Gleichgewicht besteht, folgt durch einfache Umformung wie früher

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_1 - \xi}{A_2 + \xi}.$$

Um die Integralgleichung auf S. 251 mit der Beobachtung zu vergleichen, ist die vorgängige Kenntnis des Verhältnisses $\frac{k_1}{k_2} = \alpha$ notwendig. Führt man es in die Grösse $C = \frac{k_1 A_1 - k_2 A_2}{k_1 + k_2}$, bez. $\frac{k_1 A_1}{k_1 + k_2}$ ein, so folgt $C = \frac{\alpha A_1 - A_2}{\alpha + 1}$, bez. $\frac{\alpha A_1}{\alpha + 1}$ und in der Integralgleichung

$$\ln\left(\frac{\alpha A_1 - A_2}{\alpha + 1} - x_0\right) - \ln\left(\frac{\alpha A_1 - A_2}{\alpha + 1} - x\right) = (k_1 + k_2)\vartheta,$$

bez. $$\ln\left(\frac{\alpha A_1}{\alpha + 1} - x_0\right) - \ln\left(\frac{\alpha A_1}{\alpha + 1} - x\right) = (k_1 + k_2)\vartheta,$$

wo jetzt links nur experimentell zugängliche Zahlen stehen.

31. Versuche von P. Henry. Der erste hergehörige Fall der wissenschaftlich untersucht worden ist, ist die Umwandlung der γ-Oxybuttersäure in ihr Lakton:

$$CH^2(OH).CH^2.CH^2.COOH = \underbrace{CH^2.CH^2.CH^2.CO}_{O} + H^2O.$$

Während bei der gleichzeitig untersuchten γ-Oxyvaleriansäure diese Umwandlung fast vollständig ist, wandelt sich die γ-Oxybuttersäure nur teilweise um[1]), und für diesen Vorgang ist somit die Formel

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A - x) - k_2 x$$

anzuwenden. Aus später zu erwähnenden Gründen wurde die Reaktion bei Gegenwart von Salzsäure ausgeführt.

Zunächst wurde das Verhältnis $\frac{k_2}{k_1}$ ermittelt, indem das Gleichgewicht nach langer Zeit beobachtet wurde. Alsdann ist $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$, und es wurde gefunden

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A - \xi}{\xi} = \frac{4{\cdot}95}{13{\cdot}28} = 0{\cdot}373.$$

Damit ergiebt sich die Integrationsformel (S. 251)

$$\ln \frac{A}{A - 1{\cdot}373x} = A(k_1 + k_2)\vartheta.$$

Die Beobachtungen entsprechen der Formel recht gut, denn sie ergeben

ϑ	x	$A(k_1 + k_2)$
21	2·41	0·0355
36	3·73	0·0358
50	4·96	0·0374
65	6·10	0·0382
80	7·08	0·0386
100	8·11	0·0384
120	8·90	0·0377
160	10·35	0·0382
220	11·55	0·0370
∞	13·28	

Die Lösung enthielt ein Mol in 5·66 Liter und war mit Salzsäure versetzt. Der Wert von A war 18·23.

Leider ist unterlassen worden, die entgegengesetzte Reaktion, die Umwandlung des Laktons in die Säure bei Gegenwart einer gleichen Menge Salzsäure gleichfalls zu untersuchen; es hätte sich so der gleiche Wert $k_1 + k_2$ ergeben müssen.

---

[1]) P. Henry, *Zeitschr. f. phys. Chemie* **10**, 115. 1892.

32. **Versuche von F. W. Küster.** Mit der experimentellen uchung eines anderen Falles hat sich F. W. Küster [1]) beschäftigt, em J. Wislicenus [2]) über einige hergehörige Reaktionen, doch :ingehen auf die uns hier beschäftigenden Fragen, berichtet hatte 'ersuchsmaterial war durch die von Küster vorher [3]) studierte Um ıng des Hexachlor-α-keto-β-R-penten in die isomere α-γ-Verbi egeben, die bei höherer Temperatur freiwillig erfolgt und zu ileichgewichtszustande zwischen beiden Stoffen führt. Die Analyse arauf gegründet, dass die erste Verbindung mit Anilin ein i ünntem Alkohol fast unlösliches Anilid bildet, während die zwei erändert in Lösung bleibt.

Zunächst wurde geprüft, ob der Umwandlungsvorgang thatsä er logarithmischen Formel folgt. Dies ist der Fall, denn der $_1 + k_2$ der Gleichung, welcher der Theorie nach konstant sei ar es thatsächlich bei der Umwandlung der β- in die γ-Verbi ie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist; die Messungen w ei 210·5° vorgenommen.

ϑ	x	$k_1 + k_2$
1	0·046	0·0551
1·5	0·066	0·0543
2	0·085	0·0540
3	0·114	0·0507
3	0·116	0·0517
4	0·148	0·0525
5	0·173	0·0516
6	0·206	0·0552
8	0·255	0·0586
10	0·283	0·0574
12	0·304	0·0561
15	0·330	0·0532
18	0·352	0·0588
21	0·362	0·0574
25	0·373	0·0589
30	0·375	0·0515
36	0·382	0·0542
42	0·383	0·0503
∞	0·386	—

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 161. 1895.
[2]) Leipziger Dekanatsprogramm 1890.
[3]) Ber. **22**, 2212. 1890.

Da für $\vartheta = \infty$ $x = \xi = 0{\cdot}386$ ist, so folgt $\alpha = \frac{0{\cdot}386}{0{\cdot}614} = 0{\cdot}0629$, wobei, da x in Bruchteilen der Anfangsmenge der reinen β-Verbindung ausgedrückt worden ist, $A_1 = 1$ und $A_2 = 0$ zu setzen ist.

Wie man sieht, ist die Forderung der Theorie gut bestätigt, da selbst bis in unmittelbarster Nähe des Endzustandes ($\vartheta = 42$, $x = 0{\cdot}383$) die Konstante sich nur wenig vom Mittelwerte entfernt.

Als indessen die umgekehrte Reaktion, die Umwandlung der γ- in die β-Verbindung, untersucht wurde, wobei für die Summe $k_1 + k_2$ wieder derselbe Wert von 0·055 zu erwarten war, ergaben sich die Zahlen grösser als erwartet und dabei noch beständig zunehmend. Als Ursache wurde alsbald die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der γ-Verbindung erkannt, wodurch eine grosse und wachsende Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt wird. Es gelang nicht, diese Erscheinung soweit zu unterdrücken, dass ein unzweifelhafter Vergleich möglich war, und so steht von dieser Seite der Frage noch die experimentelle Prüfung aus.

33. **Gegenreaktionen zweiter Ordnung.** In dem Falle, dass eine Reaktion zweiter Ordnung zwei Stoffe ergiebt, die wieder unter Bildung der ursprünglichen Stoffe aufeinander reagieren können, haben wir die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x)(B-x) - k_2(C+x)(D+x),$$

oder, falls die Umwandlungsprodukte ursprünglich noch nicht vorhanden waren,

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(A-x)(B-x) - k_2 x^2.$$

Für $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$, den Zustand des Gleichgewichts, ergiebt sich

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(A-\xi)(B-\xi)}{(C+\xi)(D+\xi)}, \text{ bez. } \frac{(A-\xi)(B-\xi)}{\xi^2} = \alpha,$$

mittelst welcher Beziehung sich einer von beiden Geschwindigkeitskoëffizienten eliminieren lässt. Die Geschwindigkeitsgleichung bleibt auch in diesem Falle vom zweiten Grade in Bezug auf x, und das Integral lautet nach der Elimination von k_2 durch α

$$\frac{1}{\sqrt{[A+B+\alpha(C+D)]^2-4(1-\alpha)(AB-\alpha CD)}} \cdot \frac{2(1-\alpha)x-(A+B)-\alpha(C+D)-\sqrt{[A+B+\alpha(C+D)]^2-4(1-\alpha)(AB-\alpha CD)}}{2(1-\alpha)x-(A+B)-\alpha(C+D)+\sqrt{[A+B+\alpha(C+D)]^2-4(1-\alpha)(AB-\alpha CD)}}$$

$$= k_1\vartheta + const.,$$

oder in einfacherer Gestalt, wenn $C = D = 0$ angenommen wird,

$$\frac{1}{\sqrt{(A+B)^2+4\alpha AB}} \ln \frac{2(1-\alpha)x - (A+B) - \sqrt{(A+B)^2+4(1-\alpha)AB}}{2(1-\alpha)x - (A+B) + \sqrt{(A+B)^2+4(1-\alpha)AB}} = k_1 \vartheta + \alpha$$

Beide Gleichungen entsprechen dem Schema der gewöhnlichen Gleichung zweiter Ordnung, nur dass an Stelle der dort vorhandenen wirksamen Mengen oder Konzentrationen A und B verwickeltere Ausdrücke der Versuchskonstanten treten. Lässt man die Gegenreaktion verschwindend gering werden, so wird $\alpha = 0$ und die Gleichungen gehen, wie notwendig, in jene über.

Durch eine von Guldberg und Waage[1]) angegebene Umformung kann man die Analogie noch weiter treiben. Die Gleichung

$$(A-x)(B-x) - \alpha(C+x)(D+x) = 0$$

hat zwei Wurzeln; bezeichnet man diese mit r_1 und r_2, so gilt die Gleichung

$$(A-x)(B-x) - \alpha(C+x)(D+x) = (r_1-x)(r_2-x),$$

und daher ergiebt sich für die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(r_1-x)(r_2-x),$$

wodurch wir völlig die der einfachen Reaktion zweiter Ordnung zukommende Gestalt erhalten.

Was nun den Wert dieser Wurzeln anlangt, so ist einer von ihnen eine bereits erwähnte Grösse, nämlich ξ, die umgesetzte Stoffmenge beim Gleichgewicht. Denn es gilt

$$(A-\xi)(B-\xi) - \alpha(C+\xi)(D+\xi) = 0,$$

was mit der obigen Gleichung zusammenfällt, wenn $x = \xi$ gesetzt wird. Berechnet man hiernach ξ, so folgt

$$\xi = \frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)} \mp \sqrt{\left(\frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)}\right)^2 - \frac{AB-\alpha CD}{1-\alpha}}.$$

Von den beiden Zeichen gilt das obere für $\alpha < 1$ und das untere für $\alpha > 1$, denn ξ muss immer kleiner als A oder B sein. Das andere Zeichen giebt die zweite Wurzel der Gleichung; nennen wir sie h, so ist

$$h = \frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)} \pm \sqrt{\left(\frac{A+B+\alpha(C+D)}{2(1-\alpha)}\right)^2 - \frac{AB-\alpha CB}{1-\alpha}}.$$

Damit wird die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k$$

[1]) Journ. f. pr. Ch. 19, 81.

und ihr Integral für $x = 0$, $\vartheta = 0$

$$\frac{1}{h - \xi} \ln \frac{\xi(h - x)}{h(\xi - x)} = k\vartheta.$$

Setzt man, um den einfachsten Fall zu haben, $A = B$ und $C = D = 0$, so ist

$$\xi = \frac{A}{1 + \sqrt{\alpha}} \text{ und } h = \frac{A}{1 - \sqrt{\alpha}}.$$

Es werden also keineswegs auch die beiden „scheinbaren Mengen" einander gleich, wenn es die wirklichen Mengen der Ausgangsstoffe waren, und die Reaktionsgleichung zweiter Ordnung mit Gegenreaktion nimmt niemals die diesem Falle ohne Gegenreaktion entsprechende hyperbolische Gestalt (S. 213) an. Der einzige Fall, wo ξ und h gleich würden, wäre $\sqrt{\alpha} = 0$; das heisst aber: es findet keine Gegenreaktion statt.

Die experimentelle Prüfung der Gleichung geht in verhältnismässig frühe Zeiten der Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten zurück, denn sie ist, gleichzeitig mit der ersten Aufstellung der Gleichung, von Guldberg und Waage[1]) im Jahre 1867 gegeben worden. Allerdings waren die Umstände des gewählten Versuches — die von Berthelot und St. Gilles (S. 76) untersuchte Verbindung zwischen Essigsäure und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur — nicht besonders geeignet, da die Zimmertemperatur nicht nur schwankend, sondern langsam in einem bestimmten Sinne veränderlich war, doch ist immerhin jener erste Nachweis von Interesse. Es sind nicht die berechneten Konstanten mitgeteilt worden, sondern die aus deren Mittelwert zurückberechneten x-Grössen.

1 Mol Essigsäure + 1 Mol Alkohol.

Tage	x beob.	x ber.
10	0·087	0·054
19	0·121	0·098
41	0·200	0·190
64	0·250	0·267
103	0·345	0·365
137	0·421	0·429
167	0·474	0·472
190	0·496	0·499

[1]) Études sur les aff. chim. Christiania 1867, S. 10, vgl. auch Journ. f. pr. Ch. 19, 83. 1879.

Die Übereinstimmung lässt, namentlich in der ersten Zeit, noch recht viel zu wünschen übrig. Noch schlechter stimmen andere Versuchsreihen.

34. **Prüfung durch O. Knoblauch.** Eine Untersuchung der Frage, ob das durch das Teilungsverhältnis beim Gleichgewicht zu ermittelnde Verhältnis der beiden entgegengesetzten Geschwindigkeitskoëffizienten thatsächlich sich mit dem aus der Messung der entsprechenden Reaktionsvorgänge zu ermittelnden übereinstimmend erweist, war bisher noch nicht vorgenommen worden. Erst in jüngster Zeit hat O. Knoblauch[1]), den ich auf die hier vorhandene Lücke aufmerksam gemacht hatte, eine entsprechende Reihe von Messungen ausgeführt, deren Ergebnisse den zu hegenden Erwartungen entsprochen haben.

Vorläufige Versuche mit den reinen Stoffen Äthylalkohol, Essigsäure, Essigester und Wasser ergeben, dass die beiden letzten sehr viel langsamer aufeinander wirken, als nach dem Teilungsverhältniss zu erwarten war. Das zeigt, dass die beiden entgegengesetzten Reaktionen offenbar nicht dem einfachen Gesetz folgen, das auf S. 255 ausgedrückt ist, und als Grund ergiebt sich alsbald der, dass bei der ersten Reaktion Alkohol und Säure durch die Gegenwart der letzteren eine katalytische Beschleunigung vorhanden ist, die bei der anderen fehlt. Durch die Reaktion vermindert sich die Säure beim ersten Vorgange und vermehrt sich beim zweiten; beim Gleichgewicht sind beide Mengen gleich, und ihr Einfluss auf beide Vorgänge somit auch gleich, so dass kein Widerspruch gegen die Forderung vorhanden ist, dass beim Gleichgewicht sich die entgegengesetzten Geschwindigkeiten aufheben. Betrachtet man die oben mitgeteilte Zahlenreihe unter diesem Gesichtspunkt, so findet man ihn bestätigt, denn am Beginn der Reaktion, wo alle Säure im freien Zustande vorhanden ist, wird x viel grösser beobachtet als berechnet, während gegen Ende der Reaktion das umgekehrte einzutreten beginnt.

Um diese Störungen, zu denen noch die durch die Änderung des Mediums kommen, auszuschliessen, wurden die Versuche folgendermassen eingerichtet. Eine Lösung von äquimolekularen Mengen Alkohol und Wasser wurde einerseits mit Essigsäure, andererseits mit Essigester versetzt, wobei im ersten Falle Ester gebildet, im letzteren der vorhandene teilweise zerlegt wurde. Die Lösung enthielt, um die wechselnden Einflüsse der Essigsäure auszuschliessen, eine gewisse Menge Salzsäure, welche so bemessen war, dass die Geschwindigkeit bei 25° eine

---

[1]) *Ztschr. f. ph. Ch.* **22**, 268. 1897.

ssende Grösse annahm (etwa 0·5 Äquivalent der Essigsäure, bez. des Esters). Die Lösungen hatten die Zusammensetzung in Molen pro Liter 12·76 Alkohol, 12·76 Wasser, 1 Essigsäure, bez. 1 Essigester, 0·491 HCl. Von Zeit zu Zeit wurde 1 ccm der Lösung titriert, woraus der Betrag des Umsatzes sich leicht berechnen liess. Das Gleichgewicht wurde praktisch nach 24 Stunden erreicht, und ergab für das Verhältnis beider Geschwindigkeitskoëffizienten 2·81 in der direkten, 2·67 in der umgekehrten Reaktion, d. h. es bildet sich auch unter den hier vorhandenen Umständen vorwiegend Ester und Wasser, wenn auch in geringerem Verhältnis, als bei der Vermischung äquimolekularer Mengen Säure und Alkohol, wo das Verhältnis der Konstanten rund 4·0 beträgt.

Berechnet man gemäss der Formel von S. 225 unten den Geschwindigkeitskoëffizienten k_1 aus den Beobachtungen, so ergiebt sich folgende Tabelle:

ϑ	Titer	$k_1 . 10^4$	
44	2·17	0·96	
53	2·66	1·00	
62	3·02	0·99	
70	3·48	1·04	
108	4·87	1·02	
117	5·11	1·01	
124	5·36	1·02	
148	6·08	1·02	Mittel $1·01 \times 10^{-4}$
155	6·27	1·03	
313	9·22	1·04	
322	9·29	1·03	
374	9·78	1·02	
384	9·87	1·02	
433	10·25	1·02	
442	10·28	1·01	
∞	11·69	—	

Unter Titer stehen die Verminderungen im Säuretiter der Lösung, welche den umgewandelten Mengen Essigsäure, bez. Alkohol proportional sind. Der gesamten Essigsäuremenge würde der Titer 16·35 entsprechen; dividiert man daher die gegebenen Zahlen durch 16·35, so erhält man die Werte von x, welche in die Gleichung zu setzen sind, während gemäss den oben gemachten Angaben A = Alkohol = 12·76, B = Essigsäure = 1, C = Ester = 0, sowie D = Wasser = 12·76 betragen.

Ebenso wurde für die entgegengesetzte Reaktion A = 12·76, B = 0, C = 1·00 und D = 12·76 gemacht. Die Zunahme des Säuretiters entsprechend dem Zerfall *des Esters, betrug in der Zeit* ϑ

ϑ	Titer	$k_2 . 10^4$	
78	1·27	0·97	
86	1·41	1·00	
94	1·52	1·00	
131	1·93	0·98	
138	2·04	1·01	
162	2·24	0·98	
169	2·31	0·99	Mittel $0{\cdot}99 \times 10^{-4}$
342	3·34	0·96	
348	3·42	1·00	
405	3·64	1·02	
415	3·67	1·02	
458	3·73	0·98	
464	3·80	1·03	
∞	4·32	—	

Auch hier ergiebt sich x aus den Zahlen der zweiten Reihe durch Division mit 16·35.

Wie man sieht, geben beide Reihen den übereinstimmenden Mittelwert 1·01, bez. $0{\cdot}99 \times 10^{-4}$ für den Geschwindigkeitskoëffizienten, und beweisen somit, dass in der That zwischen dem chemischen Gleichgewicht und der Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reaktionen die von der Theorie geforderte Beziehung besteht.

35. **Ältere Formulierungsversuche.** Es wurde S. 213 bereits erwähnt, dass für die Wechselwirkung zwischen Säure und Alkohol durch den Erforscher des Vorganges, Berthelot, zuerst eine unrichtige Formel aufgestellt worden ist. Die Überlegung dabei war folgende[1]).

Sei 1 die anfängliche Menge von Säure und Alkohol in der äquivalenten Mischung und x die davon nach der Zeit ϑ verbundene Menge. Die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{d\vartheta}$ wird gleich Null, wenn eine bestimmte Menge l der Ausgangsstoffe sich verbunden hat; daher ist nicht die ganze Menge Alkohol und Säure wirksam, sondern nur der Bruchteil, der sich verbinden kann, und die nach der Zeit ϑ vorhandene wirksame Menge in diesem Sinne beträgt nicht $1-x$, sondern $1-\frac{x}{l}$. Dies gilt sowohl für die Säure, wie für den Alkohol, so dass die Gleichung des Vorganges gegeben ist durch

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k\left(1-\frac{x}{l}\right)^2 = \frac{k}{l^2}(l-x)^2.$$

[1]) *Ann. chim.* phys. (3) **66**, 110. 1862

Diese Formel unterscheidet sich von der früher gegebenen, die wir für die richtige halten müssen, in einem wesentlichen Punkte. Während der Verlauf jener von dem Werte α, der das Gleichgewicht zwischen den reziproken Stoffpaaren darstellt, abhängig ist, so dass je nachdem dieser verschieden ist, auch bei gleicher Anfangsgeschwindigkeit ein wesentlich verschiedener Reaktionsverlauf stattfindet, so ist hier der Verlauf von α ganz unabhängig und erfolgt immer in Gestalt einer Hyperbel.

Fig. 4.

Um den Unterschied beider Formeln anschaulich zu machen, habe ich für den meist untersuchten Fall der Esterbildung, wo $\alpha = \frac{1}{4}$ ist, beide Formeln berechnet und in Fig. 4 gezeichnet, und zwar für $A = B = 1$, $C = D = 0$. In der Gleichung von Berthelot ist die Anfangsgeschwindigkeit (für $x = 0$), da $\xi = \frac{2}{3}$ ist, wegen

$$\left(\frac{2}{3} - x\right)^2 = k\vartheta$$

$k = \left(\frac{2}{3}\right)^2 = \frac{4}{9}$; damit sie der anderen Formel vergleichbar $= 1$ wird, muss beiderseits mit $\frac{9}{4}$ multipliziert *werden*.

Wie man sieht, verlaufen beide Kurven stark verschieden. Es ist dies um so bemerkenswerter, als Berthelot[1]) bei der Berechnung seiner Versuche nach seiner Formel eine ihn befriedigende Übereinstimmung gefunden hat. Thatsächlich geben die Reihen nach der logarithmischen Formel sehr schlechte „Konstanten“.

Auf den Fall nichtäquimolekularer Anfangsmengen lässt sich die Gleichung gar nicht anwenden, da die „wirksamen“, d. h. sich thatsächlich umwandelnden Mengen notwendig immer äquimolekular sind. Der Ausdruck dieser Verhältnisse würde nach Berthelot (a. a. O. S. 128) „neue Hypothesen“ verlangen, deren Darlegung nicht unternommen wurde.

36. **Katalytische Reaktionen.** Das Wesen katalytischer Vorgänge ist, soweit es hier in Betracht kommt, bereits als eine Beschleunigung[2] der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen der anwesenden Stoffe ohne Änderung von dessen Menge gekennzeichnet worden. So lange der katalytisch wirksame Stoff oder Katalysator weder durch die zu Beginn der Reaktion vorhandenen, noch durch die entstehenden Stoffe verändert, vermehrt oder vermindert wird, macht sich sein Einfluss nur in Bezug auf den Wert des Geschwindigkeitskoëffizienten geltend, nicht aber in Bezug auf den Charakter der Formel für den zeitlichen Verlauf des Vorganges. So erfolgt z. B. die typische Reaktion erster Ordnung, die Inversion des Rohrzuckers, mit messbarer Geschwindigkeit nur unter der Einwirkung vorhandener Säuren, während diese doch mit der Reaktion selbst, die in einer Wasseraufnahme besteht, nichts ersichtliches zu thun haben, und auch in keinem Augenblicke eine nachweisbare Änderung ihrer Menge erleiden. Ebenso wird die S. 257 besprochene Esterbildung durch die Gegenwart einer sehr geringen Menge Salz- oder Schwefelsäure ungemein beschleunigt, während im übrigen die sämtlichen charakteristischen Eigentümlichkeiten, wie das Gleichgewicht, die Umkehrbarkeit, der relative Zeitverlauf u. s. w. unverändert bleiben. Die Katalysatoren wirken mit einem Worte so, dass sie dem Vorgang eine andere Zeiteinheit geben, während alles übrige unverändert bleibt.

Eine Änderung im Charakter des Verlaufes wird somit nur dann eintreten, wenn die Konzentration des Katalysators, der seiner Wirkung in erster Annäherung proportional zu setzen ist, sich während der Reak-

---

[1]) A. ch. ph. **66**, 114. 1862.

[2]) Es sollen sowohl positive wie negative Beschleunigungen, also auch Ver*zögerungen gemeint* sein.

tion, und durch sie selbst ändert[1]). Die Form dieser Änderung kann sehr mannigfaltig sein, da die Änderung in der Konzentration des Katalysators nicht notwendig proportional der Menge des einwirkenden Stoffes erfolgt, wie denn in der That solche verwickeltere Fälle bereits untersucht worden sind. Für die hier vorzunehmenden Betrachtungen, die uns das Typische dieser Art Beeinflussung des Reaktionsverlaufes vorführen sollen, wird indessen diese vereinfachende Voraussetzung gemacht werden.

Alsdann haben wir zwei Hauptfälle zu unterscheiden: der Katalysator ist entweder einer der Ausgangsstoffe, oder er ist eines der Reaktionsprodukte. Im ersten Falle erfolgt eine abnehmende Veränderung des Geschwindigkeitskoëffizienten, welche proportional der entsprechenden Grösse $A-x$ ist, im anderen eine zunehmende, die proportional x ist.

Die einfachste Möglichkeit ist die, dass eine Reaktion erster Ordnung eine katalytische Beschleunigung erfährt. Ist der ursprünglich vorhandene Stoff der Katalysator, so wird die Gestalt der Geschwindigkeitsgleichung folgende sein[2])

$$\frac{dx}{d\vartheta} = [k_1 + k_2(A-x)](A-x) = k_1(A-x) + k_2(A-x)^2.$$

Hier ist k_1 der Geschwindigkeitskoëffizient, welcher der Reaktion ohne die katalytische Beschleunigung zukommen würde, und k_2 der von letz-

[1]) In dieser Annahme liegt kein Widerspruch gegen die oben gegebene Definition eines Katalysators, als eines Stoffes, der einen Vorgang beschleunigt, ohne seine Menge dabei zu ändern, sondern nur eine Erweiterung derselben. Es ist gemeint, dass Fälle eintreten können, in welchen vorhandene Stoffe, die sich vermöge ihrer gewöhnlichen Massenwirkung an einem Vorgange beteiligen, neben dieser Wirkung noch eine weitere, beschleunigende, bez. verzögernde auf den Gesamtvorgang ausüben, welche den gleichen Gesetzen gehorcht, wie die einfache Katalyse. An späterer Stelle werden derartige Fälle unter dem Namen der Autokatalyse beschrieben werden.

[2]) Es ist hier die Beschleunigung durch die Gegenwart des Katalysators in der Gestalt eingeführt worden, dass ein additives Glied, das diesen Einfluss darstellt, zu der Gleichung für die unbeschleunigte Reaktion gefügt wird. Man könnte fragen, ob nicht vielmehr der Einfluss des Katalysators durch einen multiplikativen Zusatz, einen der Katalysatormenge proportionalen Faktor, mit dem man den Koëffizienten der unbeschleunigten Reaktion multipliziert, angemessener dargestellt würde. Die Antwort muss verneinend lauten. Denn im zweiten Falle würde die Geschwindigkeit der unbeschleunigten Reaktion im Falle, dass kein Katalysator anwesend ist, durch das Nullwerden des katalytischen Faktors gleichfalls Null werden, was falsch wäre. Um dies zu vermeiden, müsste man diesem Faktor die Gestalt $1 + ac$ geben, wo c der Konzentration des Katalysators proportional ist, d. h. man würde auf die im Text gegebene Form hinauskommen.

terer herrührende Koëffizient. Aus dem Vorgange erster Ordnung ist ein solcher zweiter geworden.

Das Integral lautet

$$\frac{1}{k_1} \ln \frac{k_1 + k_2(A-x)}{k_2(A-x)} = \vartheta + \text{const.}$$

und für $\vartheta = 0$, $x = 0$

$$\frac{1}{k_1} \ln \frac{A[k_1 + k_2(A-x)]}{(k_1 + k_2 A)(A-x)} = \vartheta.$$

Eine unabhängige Bestimmung von k_1 oder k_2 ist nach den Voraussetzungen ausgeschlossen, da die durch k_2 gekennzeichnete katalytische Beschleunigung von dem reagierenden Stoffe selbst herrührt. Doch wird sich das Vorhandensein einer solchen katalytischen Wirkung dadurch kennzeichnen, dass der Vorgang in seinem Verlaufe langsamer wird, als er nach der Gleichung erster Ordnung werden sollte, mit andern Worten, dass die nach der Gleichung erster Ordnung berechneten Konstanten abnehmen. Der äusserste Fall tritt offenbar ein, wenn k_1 im Verhältnis zu k_2 verschwindend klein ist; alsdann geht die Geschwindigkeitsgleichung über in

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_2(A-x)^2$$

mit dem Integral

$$\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = k_2 \vartheta.$$

Aus der Figur 2, S. 229, ist ersichtlich, dass in den Raum zwischen der Kurve der ersten Ordnung und der der eben gegebenen Formel entsprechenden Kurve zweiter Ordnung alle andern Kurven zweiter Ordnung hineinfallen. Aus dem thatsächlichen Verlauf der Reaktionskurve wird sich demnach im gegebenen Falle entscheiden lassen, ob überhaupt eine katalytische Beschleunigung durch die ursprüngliche Substanz vorhanden war, und wenn, in welchem Verhältnis der katalytische Koëffizient zu dem eigentlichen Reaktionskoëffizienten steht. Auf welchem Wege dies Verhältnis am besten abzuleiten ist, ist eine rechentechnische Frage, deren Behandlung bis zur experimentellen Bearbeitung eines entsprechenden Falles aufgehoben werden kann.

37. **Zweiter Fall.** Die zweite Möglichkeit, dass das entstehende Produkt beschleunigend wirkt, ergiebt für eine Reaktion erster Ordnung folgende Gleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 + k_2 x)(A-x)$$

mit dem Integral

$$\frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{k_2 x + k_1}{k_2 (A - x)} = \vartheta + \text{const.},$$

und für $x = 0$, $\vartheta = 0$

$$\frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{A(k_2 x + k_1)}{k_1 (A - x)} = \vartheta.$$

Für $k_2 = 0$ geht die Gleichung, wie sie soll, in die gewöhnliche Gleichung erster Ordnung über.

Diese Gleichung zeigt ein Verhalten, das bei keinem der bisherigen Fälle vorgekommen war. Bisher war immer die Geschwindigkeit der Reaktion im ersten Augenblicke am grössten, und nahm weiterhin beständig ab, um schliesslich Null zu werden. Hier nimmt im Gegenteil in vielen Fällen die Geschwindigkeit zuerst zu, erreicht früher oder später ein Maximum, und nimmt dann weiterhin wie gewöhnlich bis auf Null ab. Dies ist schon an der ursprünglichen Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 + k_2 x)(A - x)$$

ersichtlich, wo die rechte Seite nicht notwendig, wie bisher immer, mit wachsendem x kleiner werden muss, sondern unter Umständen zuerst zunehmen kann. Man übersieht die hier obwaltenden Verhältnisse, wenn man die rechte Seite nach x differenziert und gleich Null setzt; es ist dies die Bedingung dafür, dass die Geschwindigkeit $\frac{dx}{d\vartheta}$ ein Maximum hat. Die Rechnung ergiebt, wenn wir den zugehörigen x-Wert mit x_m bezeichnen,

$$x_m = \frac{k_2 A - k_1}{2 k_2}.$$

Da unter unseren Voraussetzungen x notwendig positiv sein muss, so ist ein Maximum erst vorhanden, wenn $k_2 A > k_1$, oder da wir unbeschadet der Allgemeinheit $A = 1$ setzen dürfen, wenn $k_2 > k_1$, d. h. wenn der katalytische Koëffizient grösser ist, als der der unbeschleunigten Reaktion.

Ist diese Bedingung erfüllt, so lässt sich umgekehrt, wenn an der beobachteten Reaktionskurve der Wendepunkt x_m aufgesucht worden ist, daraus das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen, denn es ist

$$\frac{k_1}{k_2} = A - 2x_m = 1 - 2x_m.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich dann k_2 aus der Integralgleichung eliminieren, *wobei gleichzeitig* k_1 unter dem Logarithmus

verschwindet, und nur als Faktor davor stehen bleibt, so dass es leicht berechnen lässt.

Ist dieser Weg nicht zugänglich, so kann man eine zweite suchsreihe ausführen, indem man von vornherein eine bestimmte B des Reaktionsproduktes hinzufügt. Die Geschwindigkeit ist dan

$$\frac{dx}{d\vartheta} = [k_1 + k_2(B + x)](A - x),$$

und man erhält zwei unabhängige Gleichungen, um die beiden kannten k_1 und k_2 zu ermitteln. Die einfachsten Beziehungen man für $B = A$, doch sollen die entsprechenden Rechnungen hier ausgeführt werden.

Fig. 5.

Entsprechend dem Gesagten weichen die Reaktionskurven für jetzt betrachteten Fall von allen früheren dadurch ab, dass sie er alle oberhalb aller anderen verlaufen, und dass sie zweiten $k_2 > k_1$ einen Wendepunkt besitzen, wo die anfängliche Zunahm Geschwindigkeit in eine Abnahme übergeht. Die zu diesem Wende gehörige Abscisse stellt den oben mit x_m bezeichneten Wert dar.

Um über diese Verhältnisse einen Überblick zu geben, sin Fig. 5 die Fälle $k_2 = 1$, $k_2 = 2$ und $k_2 = 4$ für $A = 1$, $k_1 = 1$ zeichnet und mit den Bezeichnungen I, II und IV versehen. Die unt Kurve 0 ist die für die Reaktion erster Ordnung. Die Anfan schwindigkeiten sind wie immer bei allen Kurven gleich Eins ge Die Wendepunkte der Kurven II und IV, die bei $x = 0·25$ und $x =$ liegen, sind durch kleine Kreise hervorgehoben.

38. **Ein besonderer Fall.** Wenn $k_1 = 0$ gesetzt wird, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dass die Reaktion (falls vom entstehenden Stoffe von vornherein nichts zugegen war) nicht anfangen kann, obwohl sie, wenn sie einmal in Gang gebracht ist, mit zunächst beschleunigter Geschwindigkeit verläuft. Denn zu Beginn der Reaktion ist unter der gemachten Voraussetzung auch $x = 0$, und die Geschwindigkeit hat gleichfalls den Wert Null.

Thatsächlich kann ein solcher Zustand in aller Strenge nicht hergestellt werden, da es erstens nie möglich sein wird, den Stoff absolut frei von seinem Zersetzungsprodukt zu gewinnen, und zweitens die Geschwindigkeitskonstante k_1 der unbeschleunigten Reaktion zwar sehr klein sein kann, in aller Strenge wohl aber nicht gleich Null gesetzt werden darf. Demgemäss wird das Verhalten solcher Stoffe das sein, dass sie sich lange scheinbar völlig unverändert halten, dass aber nach einiger Zeit die Reaktion einzutreten beginnt und dann gewöhnlich sehr schnell zu Ende geht. Die erste, beständige Periode wird aus naheliegenden Gründen um so länger dauern, je reiner die ursprüngliche Substanz gewesen war; ferner kann man sie sehr bedeutend verlängern, wenn man einen Stoff hinzufügt, welcher den Katalysator in eine andere, unwirksame Substanz zu verwandeln vermag.

Ein einfaches zahlenmässiges Beispiel für diese Verhältnisse ist noch nicht bekannt, doch sind die eben geschilderten allgemeinen Züge an zahlreichen, zum Teil technisch wichtigen Vorgängen zu erkennen. So hat schon Millon[1]) gefunden, dass reine Salpetersäure auf Metalle wie Kupfer, Silber u. s. w. fast ohne Wirkung ist, während sie bei Gegenwart von etwas salpetriger Säure sie schnell angreift. Die Reaktion setzt dabei langsam ein, steigert sich, indem durch sie mehr und mehr der katalytischen Substanz, der salpetrigen Säure, entsteht, geht durch ein Maximum der Geschwindigkeit und nimmt mit Erschöpfung der Säure schliesslich auf Null ab. Dass hier eine heterogene Reaktion zwischen einem flüssigen und einem festen Körper vorliegt, ändert zwar etwas die numerischen Gesetze des Verlaufes (s. w. u.), nicht aber das Typische der Erscheinung. Dass auch bei homogenen Reaktionen ganz ähnliche Verhältnisse eintreten, lässt sich aus vielen in der Litteratur vorhandenen Beobachtungen entnehmen, wenn diese auch nicht durch Messungen der Berechnung zugänglich gemacht worden sind.

Ein Beispiel ist die Zersetzung, welche die Salze der sauren Alkylsulfate, z. B. der Äthylschwefelsäure, erfahren. Es ist bekannt,

[1]) Ann. chim. *phys. (3) 6, 73. 1842.*

dass z. B. äthylschwefelsaures Kali, das ein wenig Kaliumcarbonat enthält, sich sehr lange ohne Zersetzung aufbewahren lässt; ebenso lässt sich die schwach alkalisch gemachte wässerige Lösung in der Hitze ohne merkbare Zersetzung eindampfen. Sowie aber die schwächste saure Reaktion sich geltend macht, geht der Zerfall in Alkohol und saures Kaliumsulfat an und wird bald vollständig. Nach der traditionellen Lehre von der „prädisponierenden Verwandtschaft" sollte man im Gegenteil erwarten, dass die Gegenwart von Alkali den Zerfall hervorrufen müsste, da sich dabei die Acidität verdoppelt und somit das „Vereinigungsbestreben" des Alkalis mit der Säure Befriedigung fände. Thatsächlich handelt es sich um einen Fall, wo die Reaktionsgeschwindigkeit für den Zerfall des reinen Salzes ausserordentlich klein ist, während sie durch die Gegenwart von Wasserstoffionen stark, und zwar proportional deren Konzentration beschleunigt wird. So lange die Flüssigkeit nicht sauer reagiert, besteht die erste, unmessbar kleine Zersetzungsgeschwindigkeit. Sowie aber die ersten Spuren freier Säure, d. h. von Wasserstoffionen, vorhanden sind, vermehren sie die Reaktionsgeschwindigkeit, es entstehen neue, die Geschwindigkeit nimmt weiter zu, und die Zersetzung wird in kürzester Frist analytisch nachweisbar.

Wie jeder Chemiker weiss, ist der zuletzt geschilderte Vorgang typisch für eine grosse Anzahl „freiwilliger Zersetzungen". Eine längere oder kürzere scheinbare Unveränderlichkeit und eine schnell sich steigernde Zersetzung lassen regelmässig auf die Thätigkeit eines katalytischen Stoffes schliessen, welcher durch die Reaktion entsteht und sich vermehrt. In sehr häufigen Fällen handelt es sich um Wasserstoffionen, doch sind auch andere Katalysatoren, z. B. salpetrige Säure, nicht selten thätig.

Ein sehr lehrreiches Beispiel bieten die Erfahrungen, welche man mit Cellulosenitrat und anderen Schiess- und Sprengstoffen gemacht hat und die seinerzeit zum vorübergehenden Aufgeben des sonst so vielversprechenden Materials geführt hatten. Auch sorgfältig gewaschene Schiessbaumwolle ist fähig, sich beim Lagern zu ändern, und die Zersetzung wird bei grösseren Mengen bald so schnell, dass Explosion erfolgt. Hier handelt es sich sehr wahrscheinlich um Spuren von Säure, die auch durch langes Waschen schwer vollständig zu entfernen ist. Dies geht aus dem Umstande hervor, dass nach den Untersuchungen von Hess[1]) eine Schiesswolle, die während mehrerer Jahre in fliessen-

[1]) *Cit. nach Romocki*, Gesch. der Explosivstoffe II, 151. Berlin 1896.

dem Wasser aufbewahrt worden war, durch Erhitzen auf 70° sich in absehbarer Zeit nicht zersetzen liess (der Versuch wurde 30 Stunden fortgesetzt), während weniger gewaschene Schiesswolle in dem Masse Zersetzung zeigte, als die Waschung weniger vollständig war. War die Zersetzung einmal eingeleitet, so beschleunigte sie sich unter gleichbleibenden äusseren Umständen und ging leicht in Explosion über.

Die Zahl solcher Beispiele liesse sich leicht vermehren. In der That sind sie so häufig, dass dadurch ein sonst ganz verdienstlicher Forscher, V. H. Veley[1]), sich zu der ganz unhaltbaren Annahme verleiten liess, der geschilderte Reaktionsverlauf mit anfänglicher Beschleunigung sei der typische Fall der chemischen Vorgänge überhaupt, während er doch nur das Kennzeichen für das Auftreten eines mit zunehmender Zersetzung sich vermehrenden Beschleunigers ist.

39. **Reaktionen höherer Ordnung.** Ist ein Vorgang zweiter Ordnung gegeben, der durch einen der bei der Reaktion veränderlichen Stoffe katalytisch beeinflusst wird, so haben wir die beiden Formeln

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \left(k_1 + k_2(A-x)\right)(A-x)(B-x)$$

und

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 + k_2 x)(A-x)(B-x),$$

von denen die erste für den Fall gilt, dass einer der Ausgangsstoffe als Katalysator wirkt, während die zweite die Thatsache ausdrückt, dass eines der Produkte diese Eigenschaft besitzt. In beiden Fällen entsteht rechts ein Ausdruck, der in x vom dritten Grade ist.

Gewisse Thatsachen, die von A. A. Noyes[2]) hervorgehoben worden sind, legen den Gedanken nahe, dass die katalytische Beschleunigung nicht die Reaktion als Ganzes trifft, sondern durch eine spezifische Beeinflussung eines reagierenden Stoffes bewirkt wird. Sind mehrere Stoffe bei einer Reaktion beteiligt, so kann jeder von ihnen katalytisch beeinflusst werden, und dann würden so viele neue Faktoren in die Gleichung treten, als katalytisch beeinflusste veränderliche Stoffe in der Reaktion vorhanden sind. Der Grad des Ausdrucks für die Geschwindigkeit kann durch diesen Umstand verdoppelt werden.

Endlich soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass neben der katalytischen Beeinflussung, die proportional der Konzentration des Katalysators erfolgt, und auf die allein bisher Rücksicht genommen

---

[1]) Phil. Mag. (5) 37, 165. 1894.

[2]) Zeitschr. *f. phys. Chemie 19, 599. 1896.*

war, noch andere, verwickeltere Beziehungen nicht allein möglich, sondern auch schon thatsächlich nachgewiesen sind. Dadurch entsteht eine ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der Geschwindigkeitsgleichungen, die unter der Form

$$\frac{dx}{d\vartheta} = \left(k_1 + \Sigma k f(x)\right)(A-x)(B-x)\ldots.$$

zusammengefasst werden können, wo $\Sigma k f(x)$ die vorhandenen veränderlichen katalytischen Einflüsse darstellen soll. Es ist nicht wahrscheinlich, dass es homogene isotherme Reaktionsverläufe geben wird, die sich nicht in dieser Gestalt darstellen liessen; freilich weiss ich umgekehrt keine allgemeine Methode anzugeben, um aus dem beobachteten Verlauf einer bestimmten Reaktion auf die Form der Funktion $f(x)$ einen Rückschluss zu ziehen.

Das eine kann indessen gesagt werden, dass, wenn ein Reaktionsverlauf durch einen Wendepunkt geht, derart, dass die Geschwindigkeit erst zu- und dann abnimmt, jedenfalls ein katalytischer Einfluss vorhanden ist, und zwar wahrscheinlich ein solcher, der mit x wächst, der also von einem Produkt der Reaktion und nicht von einem Stoffe, der beim Vorgange verschwindet, herrührt. Ausserdem ist (worauf mich Dr. Luther aufmerksam gemacht hat) ein ähnlicher Reaktionsverlauf in dem Falle zu erwarten, dass ein verzögernder Katalysator während der Reaktion verschwindet. Doch sind derartige Fälle noch nicht beobachtet worden.

40. **Katalytische Verzögerungen.** Fälle, in welchen die Reaktionsgeschwindigkeit katalytisch verkleinert wird, sind in der ausgezeichneten Gestalt, wie die katalytischen Beschleunigungen, bisher nicht mitgeteilt worden[1]). Doch ist weder aus allgemeinen, noch aus experimentellen Gründen die Möglichkeit eines solchen Einflusses in Abrede zu stellen. Die Form, unter welcher die Erscheinung darzustellen ist, wäre die, dass entweder bei konstant bleibender Konzentration des Katalysators die Geschwindigkeitskonstante verkleinert wird oder bei veränderlicher Konzentration des Katalysators an Stelle des Faktors $k_1 + k_2 f(x)$, welcher im Falle der katalytischen Beschleunigung vor das Produkt der wirksamen Mengen gesetzt wird, der Faktor $k_1 - k_2 f(x)$ zu treten hat. Dabei unterliegt $k_2 f(x)$ natürlich der Beschränkung,

[1]) Dass solche Verzögerungen, zum Teil in ausserordentlich hohem Grade, thatsächlich bestehen, hat sich inzwischen aus Versuchen, die in dieser Richtung in meinem Laboratorium in Gang gebracht sind, ergeben, doch sind sie noch nicht *weit genug vorgeschritten*, um an dieser Stelle mitgeteilt zu werden.

dass es zu Anfang der Reaktion nicht grösser als k_1 sein darf, da sonst überhaupt keine Reaktion eintreten könnte. Dagegen übersieht man, dass, wenn f(x) mit x zunimmt, ganz wohl ein Verhältnis möglich ist, bei welchem die Verzögerung noch vor Beendigung der Reaktion so gross wird, dass ein Stillstand des Vorganges eintritt.

Der einfachste Fall der katalytisch verzögerten Reaktion erster Ordnung mit veränderlicher Konzentration des Katalysators hat die Gestalt

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 - k_2 x)(A - x),$$

und deren Integral lautet

$$\frac{1}{k_1 - A k_2} \ln \frac{k_1 - k_2 x}{A k_2 - k_2 x} = \vartheta + \text{const.}$$

oder für $\vartheta = 0$, $x = 0$

$$\frac{1}{k_1 - A k_2} \ln \frac{A k_2 (k_1 - k_2 x)}{k_1 (A k_2 - k_2 x)} = \vartheta.$$

Die Kurve verläuft, da mit fortschreitender Reaktion der verzögernde Einfluss zunimmt, unterhalb der Kurve für die Reaktion erster Ordnung. Sie fällt mit einer Kurve zweiter Ordnung zusammen; denn schreibt man die Differentialgleichung in der Gestalt

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} - x\right)(A - x),$$

so sieht man, dass eine derartig verzögerte katalytische Reaktion genau wie eine Reaktion zweiter Ordnung verläuft, als wäre ein zweiter Stoff mit der Anfangsmenge $\frac{k_1}{k_2}$ zugegen, dessen Konzentration gleichfalls um den zunehmenden Betrag x geringer wird.

Bestimmt man also in einem solchen Falle den Wert, welchen man der Konzentration dieses imaginären Stoffes erteilen muss, damit der beobachtete Reaktionsverlauf durch eine Gleichung zweiter Ordnung dargestellt wird, so kann man daraus das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2}$ der beiden Geschwindigkeitskoëffizienten finden, während sich gleichzeitig k_2 allein als Faktor von ϑ ergiebt.

Ebenso nimmt die katalytisch verzögerte Reaktion zweiter Ordnung die Gestalt eines Vorgangs dritter Ordnung an:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = (k_1 - k_2 x)(A - x)(B - x) = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} - x\right)(A - x)(B - x),$$

welche Gleichung nach S. 222 zu integrieren ist und zu ähnlichen Bemerkungen, wie *die vorige Anlass giebt.*

41. **Die Ordnung verwickelter Reaktionen.** Eine wichtige Frage ist es, ob die früher dargelegten Methoden zur Bestimmung der Ordnung einer Reaktion sich auch auf solche Fälle anwenden lassen, wo Neben-, Gegen- und katalytische Reaktionen stattfinden. Die beiden ersten Fälle lassen sich alsbald erledigen. Da durch Neben- und Gegenreaktionen von gleicher oder niedrigerer Ordnung die Ordnung des Gesamtverlaufes keine andere wird, so wird man sowohl die Differential-, wie die Integralmethode unbedenklich anwenden können, wie man auch bei eingehender Prüfung der betreffenden Formeln erkennt.

Anders liegt es im Falle der katalytischen Beeinflussung. Haben wir den ersten Fall (S. 263) mit der Beschleunigung durch den Ausgangsstoff, so ist die Gleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = [k_1 + k_2(A - x)](A - x) = (k_1 + k_2 c)c$$

und das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten v' und v'' bei zwei verschiedenen Konzentrationen c' und c'' ist

$$\frac{v'}{v''} = \frac{k_1 c' + k_2 c'^2}{k_1 c'' + k_2 c''^2}.$$

Hier verhalten sich also die Anfangsgeschwindigkeiten keineswegs wie die Konzentrationen, und die Differentialmethode versagt.

Anders verhält sich dagegen die Integralmethode: sie ist anwendbar. Denn aus dem Anblick der Integralformel (S. 264) ergiebt sich sofort, dass vor dem Logarithmus kein von der Konzentration abhängiger Faktor steht, und dass somit die korrespondierenden Zeiten unabhängig von der Verdünnung sind, wie das einem Vorgang erster Ordnung zukommt.

Im zweiten Falle, dass das Produkt beschleunigend wirkt, verhalten sich beide Methoden gerade umgekehrt. Für den Beginn der Reaktion, wo noch nichts vom Produkt da ist, geht die Geschwindigkeitsgleichung durch $x = 0$ in die einfache Gleichung erster Ordnung über, und die Differentialmethode ist somit anwendbar. Andererseits befindet sich in der Integralgleichung vor dem Logarithmus der Geschwindigkeitsfaktor $\frac{1}{k_1 + k_2 A}$; er ist somit nicht unabhängig von der Anfangskonzentration, und ebensowenig sind es die korrespondierenden Zeiten. Der Faktor besteht vielmehr aus einem konstanten und einem der Anfangskonzentration A proportionalen Anteile; bestimmt man ihn aus den korrespondierenden Zeiten bei verschiedenen Werten von A, so lassen sich die *Grössen* k_1 *und* k_2 berechnen.

Ähnliche Verhältnisse gelten für katalytisch beeinflusste Reaktionen zweiter Ordnung, desgleichen für katalytische Verzögerungen.

Man sieht hieraus, dass die S. 232 u. ff. geschilderten Methoden zur unmittelbaren Bestimmung der Ordnung einer Reaktion keineswegs allgemein anwendbar sind. Gleichzeitig aber ergeben sich aus der angemessenen Deutung der Ergebnisse beider Methoden wertvolle Aufschlüsse über die Natur der vorhandenen „Störungen".

42. **Beispiel.** Eine Untersuchung, in welcher die Mannigfaltigkeit chemischer Reaktionsverläufe in sehr schöner Weise zur Anschauung kommt, ist die von Paul Henry[1]) über die wechselseitige Umwandlung der Laktone und der γ-Oxysäuren. Bekanntlich verwandelt sich bei letzteren die Gruppe $:C(OH)-CH^2-CH^2-COOH$ unter Wasseraustritt in die Laktongruppe $:\underbrace{C-CH^2-CH^2-CO}_{O}$, wobei die saure Reaktion in die neutrale übergeht. Der Vorgang ist umkehrbar, indem namentlich unter dem Einflusse der Alkalien sich die Laktone wieder in die Oxysäuren verwandeln, und auch ohne diesen Einfluss geht, je nach der Natur der Verbindung, die eine Form in die andere über und umgekehrt.

Was zunächst die „Verseifung" der Laktone, oder die Bildung der Oxysäure unter dem Einflusse von starken, d. h. nahezu völlig dissociierten Basen anlangt, so ist sie ein Vorgang zweiter Ordnung, entsprechend der Formel

$$R:\underbrace{C-(CH^2)^2-CO}_{O} + OH' = R:C(OH)-(CH^2)^2-COO',$$

nach welcher das Hydroxyl an das erste Kohlenstoffatom tritt, während es seine negative Ladung der Gruppe COO abtritt. Es wurde nachgewiesen, dass der Prozess in der That den entsprechenden Formeln gemäss verläuft, und zwar sowohl bei äquivalenten, wie bei nicht äquivalenten Mengen des Laktons und der Base. Von dem Metall des basischen Hydroxyls ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abhängig, denn es wurden folgende Werte für den Geschwindigkeitsfaktor Ak gefunden:

KOH	253	131	1·96
NaOH	255	128	1·99
$^1/_2$ $Ca(OH)^2$	241	124	1·95
$^1/_2$ $Sr(OH)^2$	250	126	1·99
$^1/_2$ $Ba(OH)^2$	247	125	1·98

Die erste Reihe bezieht sich auf Butyrolakton, die zweite auf Valerolakton. Die Unterschiede können Versuchsfehlern zugeschrieben werden,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie *10, 96. 1892.*

da die Messungen wegen der grossen Verdünnung (200 Liter) einigermassen schwierig waren. In letzter Reihe sind die Verhältniszahlen beider Reihen angegeben; sie sind natürlich gleichfalls konstant.

Für die Thatsache, dass die Reaktion nur vom Hydroxyl, nicht vom Metall der Basis ausgeht, wurde ein zweiter Beweis ähnlicher Art beigebracht, wie der S. 219 aus den Versuchen von Reicher gezogene: der Vorgang blieb immer zweiter Ordnung, gleichgültig, ob das basische Metall ein- oder zweiwertig war. Ebenso behielt die Konstante k annähernd den gleichen Wert, welches Verhältnis zwischen den beiden Komponenten der Reaktion auch gewählt wurde. Bei der Berechnung von k aus Henrys Versuchen (die von diesem nicht bewerkstelligt worden ist) ergeben sich folgende Werte, die bei der Verseifung von Valerolakton mit Baryt gefunden wurden.

$Ba^{1/2}OH$: $C^4H^8O^2$	k	
1 : 1	0.0039	
1 : 2	0.0040	
1 : 3	0.0043	
2 : 3	0.0040	Mittel 0.0039
2 : 1	0.0034	
3 : 1	0.0037	
3 : 2	0.0041	

Die nicht ganz geringen Abweichungen sind Versuchsfehlern (s. o.) zuzuschreiben, da sie keinen „Gang“ zeigen.

Ein Versuch, die Reaktion nach der Gleichung dritter Ordnung zu berechnen, ergab überdies die Unzulässigkeit der Formel.

In wässeriger Lösung gehen die Oxysäuren freiwillig in die entsprechenden Laktone über, und zwar ist bei der Oxyvaleriansäure die Umwandlung fast vollständig (0.93), bei der Oxybuttersäure unvollständig (0.65). Der Vorgang ist erster Ordnung, und zwar im ersten Falle ohne, im zweiten Falle mit erheblicher Gegenreaktion. Demgemäss finden die Formeln von S. 201 und S. 251 Anwendung.

Die Umwandlung der reinen Säuren in wässeriger Lösung ist trotz der scheinbaren Einfachheit eine ziemlich verwickelte Erscheinung. Sie erfolgt zunächst proportional der Konzentration der Säure. Zweitens ist aber ihre Geschwindigkeit katalytisch beeinflusst durch die Konzentration der vorhandenen Wasserstoffionen, und diese bleibt während der Reaktion nicht konstant, sondern wird in dem Masse geringer, als Säure verschwindet. Die Abnahme ist aber doch wieder nicht proportional der Abnahme der Säuremenge, sondern, da die Dissociation der Säuren

mit der Verdünnung nach einem verwickelteren Gesetz (II, 1, 668) erfolgt, so hat diese Funktion in die Gleichung zu treten, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Diesen Verwickelungen entgeht man, wenn man durch Zusatz einer stark dissociierten Säure die Konzentration der Wasserstoffionen gross und im Fortlaufe der Reaktion praktisch unveränderlich macht. Dann ist der katalytische Faktor der Wasserstoffionen, den wir mit h bezeichnen wollen, konstant, und die Gleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = kh(A - x)$$

giebt integriert

$$\ln \frac{A}{A - x} = kh\vartheta.$$

So wurde mit Oxyvaleriansäure und 0·4-normaler Salzsäure die Gleichung erster Ordnung bis etwa $x = 0·2$ gut erfüllt gefunden, und es ergab sich $h_1 k = 0·0120$. Mit 0·04-normaler Salzsäure, die nach ihrer Leitfähigkeit 0·110 soviel Wasserstoffionen enthält, wie normale, ergab sich $h_{10} k = 0·00130$; nach der Proportionalität zwischen Wasserstoffionenkonzentration und Geschwindigkeit berechnet sich 0·00132 in guter Übereinstimmung.

Die γ-Oxybuttersäure erleidet nur eine teilweise Umwandlung zu etwa 65 Prozent, und bei ihr muss daher die Formel der Reaktion erster Ordnung mit Gegenreaktion (S. 251) angewendet werden. Es ist bereits (S. 253) darüber berichtet worden, dass sich Theorie und Beobachtung auch hier in guter Übereinstimmung befinden.

Auch beim Aufbewahren der Lösung der γ-Oxysäuren ohne Zusatz einer fremden Säure nimmt der Titer ab, indem eine freiwillige Umwandlung in das Lakton erfolgt. Da, wie wir oben gesehen haben, die Geschwindigkeit der Umwandlung proportional der Konzentration der Wasserstoffionen ist, in diesem Falle aber die letzteren von der γ-Oxysäure selbst herrühren, so liegt der interessante Fall vor, dass die Säure sich selbst katalytisch umwandelt, oder Autokatalyse[1]) erfährt.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Säuremenge $A - x$ und proportional den Wasserstoffionen, d. h. dem dissociierten Anteil der Säure $\alpha(A - x)$ ist, so haben wir die Gleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k\alpha(A - x)^2,$$

in der noch α eine Funktion der Konzentration $A - x$ ist. Diese Funktion ist gegeben durch (II, 1, 668)

---

[1]) Ostwald, Ber. *sächs. Ges. der Wiss. 1890, 189.*

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = cv = \frac{c}{A-x},$$

woraus $$\alpha = \frac{1}{2(A-x)}\left(\sqrt{4c(A-x)+c^2} - c\right).$$

Hiermit wird die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{(A-x)(\sqrt{4c(A-x)+c^2}-c)} = \frac{k}{2}d\vartheta.$$

Um sie zu integrieren, setzen wir

$$4c(A-x)+c^2 = z^2,$$

woraus $$x = -\frac{z^2-c^2-4cA}{4c} \text{ und } dx = -\frac{zdz}{2c}$$

und durch Substitution

$$\frac{-2zdz}{(z+c)(z-c)^2} = \frac{k}{2}d\vartheta$$

oder $$-\frac{dz}{(z-c)^2} - \frac{dz}{2c(z-c)} + \frac{dz}{2c(z+c)} = \frac{k}{2}d\vartheta.$$

Nach der Integration und dem Ersatz von z durch seinen Wert folgt

$$\frac{1}{\sqrt{4c(A-x)+c^2}-c} + \frac{1}{2c}\ln\frac{\sqrt{4c(A-x)+c^2}+c}{\sqrt{4c(A-x)+c^2}-c} = \frac{k}{2}\vartheta + \text{const.},$$

wonach sich der Reaktionsverlauf berechnen lässt.

Zu diesem Zwecke muss noch die Konstante c bekannt sein; man erhält sie durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (II, 1, 668), und sie wurde für Oxyvaleriansäure gleich 0·0000202 gefunden. Wegen der Kleinheit dieses Wertes kann man c^2 gegen c vernachlässigen, ohne einen messbaren Fehler zu begehen, wodurch die Rechnung etwas erleichtert wird.

Nach dieser Formel ergab sich folgende Konstante $\frac{k}{2}$:

ϑ	A — x	$\frac{k}{2}$	
0	37·35	0·00718	
490	31·03	0·00751	
1160	24·71	0·00700	
1520	22·16	0·00712	
1938	19·58	0·00702	Mittel 0·00707
2560	16·67	0·00695	
3360	13·81	0·00685	
4110	11·83	0·00707	
4700	10·78	0·00698	
5520	9·39		

Die Gleichung stellt somit die Versuche befriedigend dar, da die Werte von $\frac{k}{2}$ unregelmässig um das Mittel schwanken. Berechnet man sie nach der Formel erster Ordnung, so nehmen die k-Werte bis auf etwa die Hälfte des Anfangswertes ab, von einer Geltung dieser Formel kann also keine Rede sein.

P. Henry berechnet noch einige kompliziertere Fälle beim Zusatz anderer schwacher Säuren, sowie den Fall der γ-Oxybuttersäure, wo noch auf die Gegenreaktion Rücksicht zu nehmen ist; doch zeigt das Mitgeteilte deutlich genug den Weg, auf dem derartige Aufgaben gelöst werden können, so dass auf jene Entwicklungen verwiesen werden kann.

Die gleiche Theorie in etwas anderer Gestalt wurde gleichzeitig[1]) von Uno Collan entwickelt und an der Autokatalyse der Lösungen von Oxymethylbenzoësäure (deren Lakton das Phtalid ist) geprüft und bestätigt.

43. **Folgewirkungen.** Die bisher erörterten Fälle chemischer Vorgänge besassen alle die Eigenschaft, dass der Zustand des Gebildes in der Zeit durch eine einzige Veränderliche darstellbar war, wenn die Anfangsmengen und die Koëffizienten gegeben waren. Dies ist aber keine notwendige Eigenschaft chemischer Gebilde, und es ist nicht schwer, Fälle aufzufinden, in denen die Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Sie treten ein, wenn mehrere Reaktionen so nebeneinander verlaufen, dass bei einer (oder einigen) sowohl ursprünglich vorhandene Stoffe, wie Reaktionsprodukte beteiligt sind. Dann ist die Konzentration der so in Anspruch genommenen Anfangsstoffe nicht nur von dem Betrage der ersten, sondern auch von dem der zweiten Reaktion abhängig, und eine Analyse, durch die die Menge eines solchen Ausgangsstoffes zu irgend einer Zeit bestimmt wird, giebt keinen vollständigen Aufschluss über den Zustand des Ganzen, da sie nichts über die Beträge aussagt, die in den verschiedenen Reaktionen verwendet worden sind.

Zur Kennzeichnung eines solchen Gebildes sind daher mindestens zwei, gegebenen Falles auch mehrere unabhängig Veränderliche zu bestimmen, und die Differentialgleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit enthalten ebenso viele Variable neben der Zeit. Damit der Zustand in jedem Augenblicke ein bestimmter ist, müssen so viele voneinander unabhängige Gleichungen vorhanden sein, als Veränderliche. Man erhält sie, indem man für jeden vorhandenen Stoff dem Massenwirkungs-

[1]) *Zeitschr. f. ph. Ch. 10, 130. 1892.*

gesetz gemäss eine Geschwindigkeitsgleichung ansetzt und dann mittels der vorhandenen stöchiometrischen Beziehungen zwischen den einzelnen Stoffen so viele Veränderliche eliminiert, als solche Beziehungen vorhanden sind. In den früheren Fällen blieb dadurch nur eine einzige Gleichung übrig, wie man sich leicht aus ihrer Berechnung überzeugen kann, doch ist das keine Notwendigkeit.

Ein Beispiel, bei welchem solche Verhältnisse eintreten, bieten die Versuche von Reicher[1]) über die Verseifung von Äthylsuccinat. Wurden sie nach der gewöhnlichen Formel zweiter Ordnung berechnet, so erwiesen sich die Konstanten als stark abnehmend, wenn die Messungen bald nach der Vermischung beider Lösungen vorgenommen wurden. Wurde dagegen einige Zeit gewartet, bevor die Titrationen begannen, so erwiesen sich die Werte als ganz konstant. So gaben Messungen unmittelbar nach der Mischung und weiter $k = 1{\cdot}56$, $1{\cdot}38$, $1{\cdot}33$, $1{\cdot}24$; wurde dagegen 15 Minuten gewartet, so wurde gefunden $k = 0{\cdot}75$, $0{\cdot}73$, $0{\cdot}73$; nach 45 Minuten $0{\cdot}65$, $0{\cdot}63$, $0{\cdot}65$ und nach 2 Stunden $0{\cdot}63$, $0{\cdot}62$, $0{\cdot}59$, $0{\cdot}62$. Die beiden letzten Reihen können als ganz konstant angesehen werden.

Die Ursache der Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Verseifung eines Esters einer zweibasischen Säure in zwei Stufen vor sich geht; zuerst wird das Salz des sauren Esters gebildet und dann erst mit viel geringerer Geschwindigkeit das der zweibasischen Säure. In unserem Falle haben wir die Reaktionen:

$$C^2H^4(CO^2C^2H^5)^2 + OH' = C^2H^4(CO^2C^2H^5)COO' + C^2H^5OH$$

und
$$C^2H^4(CO^2C^2H^5)COO' + OH' = C^2H^4(COO')^2 + C^2H^5OH.$$

Was die Geschwindigkeit dieser beiden Vorgänge anlangt, so haben wir vier Stoffe, deren Konzentrationen nach der Zeit ϑ folgende seien:

Alkali, bez. Hydroxyl	$C_1 = A - x$	$dC_1 = -dx$
Ester	$C_2 = B - y$	$dC_2 = -dy$
Salz der Estersäure	$C_3 = z = 2y - x$	$dC_3 = dz = 2dy - dx$
Salz der Bernsteinsäure	$C_4 = w = x - y$	$dC_4 = dw = dx - dy$

Zwischen den vier Veränderlichen x, y, z und w haben wir folgende Beziehungen:

$$x = z + 2w$$
$$y = z + w.$$

Die erste Gleichung drückt aus, dass für jedes Mol Estersäure ein, und für jedes Mol Bernsteinsäure zwei Mol Alkali verbraucht worden

---

[1]) *Rec. Pays-Bas* **4**, 350. 1885.

sind; die zweite, dass der verbrauchte Ester gleich der Summe der entstandenen Estersäure und Bernsteinsäure ist, alle in Molen gerechnet. Daraus folgen die in der Tabelle angegebenen Werte von z und w in x und y.

Für die vier Stoffe gelten vier Geschwindigkeitsgleichungen, von denen aber nur zwei unabhängig sind, nämlich

$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2 - k_{13}C_1C_3,$$

oder

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_{12}(A-x)(B-y) + k_{13}(A-x)(2y-x);$$

$$\frac{dC_2}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2,$$

oder

$$\frac{dy}{d\vartheta} = k_{12}(A-x)(B-y);$$

$$\frac{dC_3}{d\vartheta} = k_{12}C_1C_2 - k_{12}C_1C_3,$$

oder

$$2\frac{dy}{d\vartheta} - \frac{dx}{d\vartheta} = k_{12}(A-x)(B-y) - k_{13}(A-x)(2y-x);$$

und

$$\frac{dC_4}{d\vartheta} = k_{13}C_1C_3,$$

oder

$$\frac{dx}{d\vartheta} - \frac{dy}{d\vartheta} = k_{13}(A-x)(2y-x).$$

Die Gleichungen drücken aus: 1) dass das Alkali sich durch Verseifung des Esters zu Estersäure und durch Verseifung der letzteren zu Bernsteinsäure vermindert; 2) dass der Ester nur durch Verseifung mit dem Alkali abnimmt; 3) dass die Estersäure durch Verseifung zwischen Alkali und Ester entsteht, ferner aber durch Verseifung mit dem Alkali auch verschwindet; 4) dass Bernsteinsäure durch Alkali und Estersäure sich bildet.

Ist die Reaktion zu Ende, so muss sowohl $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$, wie auch $\frac{dy}{d\vartheta} = 0$ sein. Diese Bedingung kann auf zweierlei Weise erfüllt werden, nämlich durch $A - x = 0$, d. h. durch völligen Verbrauch des Alkali, oder durch $B - y = 0$, d. h. völligen Verbrauch des neutralen Esters. Im ersten Falle bedarf es keiner Zusatzbedingung, da $A - x$ in allen Gliedern der Gleichungen vorkommt, und diese somit alle gleichzeitig Null werden. Ist aber Alkali überschüssig, so muss nicht nur aller Ester, sondern auch alle Estersäure verschwunden sein, da-

mit keine Reaktion weiter möglich ist, d. h. es muss $B - x = 0$ und auch $z = 0$ sein. Letzteres giebt die Bedingung $2y - x = 0$, durch welche in der That auch die nicht den Faktor $B - y$ enthaltenden Glieder der Geschwindigkeitsgleichungen verschwinden.

„Die Integration wird durch Division der Gleichungen

$$\frac{dC_2}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2, \quad \frac{dC_4}{d\vartheta} = k_{13}C_1C_3$$

ermöglicht, wenn man bedenkt, dass

$$dC_4 = dC_2 - dC_1,$$
$$C_3 = 2B - A - 2(B - y) + (A - x) = (2B - A) - 2C_2 + C_1.$$

Setzt man dabei zur Abkürzung

$$2B - A = \Gamma, \quad \frac{k_{13}}{k_{12}} = \varkappa, \quad 1 - 2\varkappa = \gamma,$$

so wird

$$\frac{dC_4}{d\vartheta} : \frac{dC_2}{d\vartheta} = -\varkappa\frac{C_3}{C_2} = -\varkappa\left(\frac{\Gamma + C_1}{C_2} - 2\right) = 1 - \frac{dC_1}{d\vartheta} : \frac{dC_2}{d\vartheta},$$
$$\frac{dC_1}{d\vartheta} : \frac{dC_2}{d\vartheta} = \gamma + \varkappa\frac{C_1 + \Gamma}{C_2}.$$

Dieser Differentialgleichung genügt man durch den folgenden Zusammenhang zwischen den Konzentrationen C_1 und C_2:

$$C_1 = cC_2^{\varkappa} - \frac{\gamma}{x - 1}C_2 - \Gamma,$$

wobei c eine Integrationskonstante ist, die sich aus den zur Zeit $\vartheta = 0$ gegebenen Konzentrationen $C_1 = A$, $C_2 = B$ berechnet zu

$$c = -\frac{1}{(\varkappa - 1)B^{\varkappa - 1}}.$$

Aus dem Zusammenhang zwischen C_1 und C_2 folgt durch Differentiation

$$\frac{dC_1}{d\vartheta} = \frac{dC_2}{d\vartheta}\left\{c\varkappa C_2^{\varkappa - 1} - \frac{\gamma}{\varkappa - 1}\right\}.$$

In dem Ausnahmefalle $\varkappa = 1$ wäre

$$C_1 = cC_2 + \gamma C_2 lC_2 - \Gamma, \quad \frac{dC_1}{d\vartheta} = \frac{dC_2}{d\vartheta}\left\{c + \gamma lC_2 + \gamma\right\}.$$

Nachdem so der Zusammenhang zwischen den beiden Konzentrationen C_1 und C_2, sowie zwischen den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt ist, bleibt endlich noch eine derselben als *Funktion der Zeit* darzustellen. Wir setzen den für C_1 gefundenen Wert

$$C_1 = cC_2^{\varkappa} = \frac{\gamma}{\varkappa - 1} C_2 - \Gamma$$

in die eine der beiden Differentialgleichungen, von denen wir ausgingen, nämlich in

$$\frac{dC_2}{d\vartheta} = -k_{12}C_1C_2$$

und erhalten

$$\frac{dC_2}{cC_2^{\varkappa+1} - \frac{\gamma}{\varkappa - 1} C_2^2 - \Gamma C_2} = -k_{12}\,d\vartheta.$$

Hierdurch ist die Aufgabe auf eine Quadratur zurückgeführt, die je nach den Werten der Konstanten verschieden auszuführen ist“ [1]).

44. **Heterogene Gebilde.** In Gebilden, in denen eine Trennungsfläche zwischen verschiedenen Teilen vorhanden ist, kann der Vorgang nur an dieser Trennungsfläche stattfinden, und erfolgt proportional deren Ausdehnung, während im übrigen das allgemeine Massenwirkungsgesetz gültig ist, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit der wirksamen Menge proportional ist. Wir können hier mehrere Fälle unterscheiden, je nachdem während des Vorganges die Oberfläche unverändert bleibt, ab- oder zunimmt.

Nehmen wir den ersten, einfachsten Fall, so kann dieser experimentell in drei Gestalten auftreten, dass nämlich die Konzentration an den beiden Seiten der Trennungsfläche unverändert bleibt, dass sie sich an einer Seite, und schliesslich, dass sie sich an beiden Seiten der Trennungsfläche ändert.

Der erste Fall ist am schnellsten zu erledigen. Experimentell lässt er sich etwa in der Weise ausführen, dass man an der Grenzfläche eines festen Körpers vorbei einen auf ihn wirkenden flüssigen oder gasförmigen Stoff entlang führt, wobei die entstehenden Produkte immer so schnell entfernt werden, dass die Konzentration des einwirkenden Stoffes als unveränderlich angesehen werden kann. Dann wird die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleiben, weil alle massgebenden Verhältnisse es sind, und wir haben die Gleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k'$$

oder integriert

$$x - x_0 = k'(\vartheta - \vartheta_0), \text{ bez. } x = k'\vartheta,$$

wobei die letzte Gleichung für den Fall gilt, dass man x und ϑ gleichzeitig zu zählen angefangen hat.

---

[1]) Die vorstehende Integration ist mir von G. Helm mitgeteilt worden, dem ich auch hier dafür *meinen herzlichen Dank* ausspreche.

Die Konstante k′ lässt sich noch in zwei Faktoren zerlegen. Sie ist offenbar proportional der Oberfläche w, an welcher die Wirkung stattfindet, und im übrigen eine Funktion der reagierenden Stoffe, ihrer Konzentration und Temperatur. Fasst man letztere unter dem Zeichen k zusammen, so haben wir demgemäss

$$x - x_0 = kw(\vartheta - \vartheta_0), \text{ bez. } x = kw\vartheta.$$

Die ausserordentliche Einfachheit dieser Formel macht sie sehr geeignet, zur Untersuchung der massgebenden Einflüsse auf den Koëffizienten k angewendet zu werden, wo sich die vorausgesetzten Verhältnisse experimentell herstellen lassen. Doch werden sich die technischen Schwierigkeiten nur selten überwinden lassen, wenn nicht einer der Stoffe ein fester Körper ist, und selbst in diesem Falle hält es schwer, die Voraussetzung von der unveränderten Grösse der Oberfläche festzuhalten, da man selten feste Körper von solcher Homogenität finden wird, dass der chemische Angriff auf eine ihrer Oberflächen in streng parallelen Schichten erfolgt. Daneben wird die Bedingung, dass die Konzentration des zweiten Stoffes unverändert bleibt, dass also das entstehende Reaktionsprodukt von der reagierenden Fläche hinreichend vollständig entfernt wird, gleichfalls grosse Schwierigkeiten machen, da es hierbei entscheidend auf die mit der Oberfläche des festen Körpers unmittelbar in Berührung stehenden Schichten ankommt. Wie schwer solche Oberflächenschichten zu entfernen sind, ist Jedem aus den Schwierigkeiten des Auswaschens analytischer Niederschläge bekannt, und wohl in den meisten Fällen ist in der beobachteten Geschwindigkeitskonstante noch ein Koëffizient enthalten, welcher von der Adsorption und der Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes in die Gesamtflüssigkeit abhängig ist. Daraus folgt, dass namentlich sehr langsam verlaufende Reaktionen zur Untersuchung nach dieser Methode geeignet sind, da bei ihnen die störenden Ursachen verhältnismässig geringere Wirkung haben.

45. **Erstarrungsgeschwindigkeit überkalteter Schmelzen.** Ein Fall, in welchem eine Anzahl der eben genannten Schwierigkeiten verschwindet, ist der der überkalteten Schmelzen, die man zum Erstarren bringt. Zwar ändert sich hier die Oberfläche unaufhörlich, indem sie von immer neu entstandener fester Substanz gebildet wird; ordnet man aber den Versuch so an, dass man die Flüssigkeit in engen Röhren hat, so bleibt die Grösse der Oberfläche stets annähernd dem Querschnitte der Röhre gleich, und somit konstant. Indem sich die Flüssigkeit völlig in den *festen Körper* verwandelt, bringt die Reaktion keine Änderung der Zu-

sammensetzung an der Trennungsfläche hervor; der einzige Einfluss, der als Störung verbleibt, ist der der entwickelten Erstarrungswärme. Dieser Fehler kann dadurch vermindert werden, dass man den Querschnitt der Röhre und ihre Wandstärke möglichst klein nimmt, und sie in ein lebhaft bewegtes Wasserbad von konstanter Temperatur senkt. Der Einfluss der Temperatur ist im allgemeinen der, dass durch Erhöhung derselben oder Annäherung an den Schmelzpunkt die Erstarrungsgeschwindigkeit abnimmt, indem sie beim Schmelzpunkt selbst unendlich klein werden muss; doch wirkt diesem Einfluss der andere entgegen, dass mit abnehmender Temperatur die Geschwindigkeit aller Reaktionen geringer wird. Aus dieser Gegenwirkung der beiden Einflüsse folgt, dass mit fallender Temperatur der Einfluss derselben immer kleiner wird, und dass bei einer gewissen Temperatur ein Maximum der Erstarrungsgeschwindigkeit erreicht wird, über welches hinaus die Geschwindigkeit wieder abnehmen muss. Handelt es sich daher um möglichst genaue Messungen dieser Geschwindigkeit, so wird man sie womöglich in der Nähe dieses Maximums vornehmen, weil dort der Einfluss der Temperatur, und zwar sowohl der zufälligen Schwankungen, wie der Erhöhung durch die Erstarrungswärme am kleinsten ist, und leicht praktisch gleich Null gemacht werden kann.

Die ersten Messungen auf dem Gebiete hat D. Gernez[1]) angestellt, der die theoretisch zu machenden Voraussetzungen bestätigt gefunden hat. Er experimentierte mit überkaltetem Phosphor, den er in dünnwandige U-Röhren von etwa 1 m Gesamtlänge brachte; die Röhren wurden in einem grossen Wasserbade auf bestimmte Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt, und dann wurde an einem Ende die Erstarrung durch Berührung mit einem Platindraht, an dem sich etwas fester Phosphor befand, eingeleitet. Gernez überzeugte sich, dass die Erstarrung mit konstanter Geschwindigkeit durch die ganze Röhre erfolgte, und dass sie von der Weite der Röhre unabhängig war, wenn diese 2 mm nicht überstieg. Bei weiteren Röhren macht sich die unzureichende Ableitung der Erstarrungswärme geltend. Im übrigen hing die Geschwindigkeit nur von der Temperatur ab, und insbesondere hatte die längere oder kürzere Dauer des flüssigen Zustandes ebensowenig einen Einfluss, wie die Temperatur, auf welche der flüssige Phosphor erhitzt gewesen war. Es handelte sich also um eine wirkliche Konstante, die nur von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängig ist[2]).

---

[1]) Compt. rend. **95**, 1278. 1882.

[2]) Dieser Umstand muss als der regelmässige besonders betont werden, da Gernez zu derselben Zeit seine interessanten Beobachtungen am Schwefel ver-

Dass die lineare Erstarrungsgeschwindigkeit, wie sie durch Fortschreiten der leicht zu beobachtenden Trennungsfläche zwis flüssiger und fester Substanz gemessen wird, von der Röhrenweite abhängig ist, obwohl sich mit dieser die Reaktionsfläche ändert, sich leicht einsehen. Denn wenn in einer Röhre von doppeltem Ra die Reaktionsfläche viermal so gross wird, so erstarrt in derselben auch die vierfache Menge des Stoffes. Diese Menge füllt aber in den Röhren Cylinder von gleicher Länge, und somit ist die lineare schwindigkeit zahlenmässig gleich der auf die Volumeinheit bezog gewöhnlichen Reaktionsgeschwindigkeit für den Querschnitt Eins. man die Geschwindigkeit auf ein Mol beziehen, so muss man dem die lineare Geschwindigkeit mit dem Molekularvolum des untersuc Stoffes dividieren.

Gernez hat für die Thatsache der konstanten Erstarrungsgesch digkeit keine zahlenmässigen Belege gegeben; deshalb seien aus e auf ein etwas anderes Ziel gerichteten Arbeit von B. Moore[1]) die fol den Zahlen mitgeteilt, die von dem Grade der zu erwartenden Gena keit eine Vorstellung geben. Die Versuche sind mit Eisessig anges worden, und die Zahlen bedeuten die Sekunden, die zum Durchschr von je 2 cm erforderlich waren.

Bei 5·4°:

14, 14·5, 14, 13·5, 14, 14, 14, 14·5, 14, 14·5.

Bei 8·2°:

19, 18·5, 18·5, 19, 19, 18·5, 19·5, 19, 19, 19.

Bei 11·5°:

36, 35·5, 35·5, 36, 36·5, 35·5, 36, 35·5, 36, 35·5.

Ferner gaben Versuche mit verschiedenen Röhrenweiten folgende Zal

Weite:	1 mm	3 mm	7 mm
a	14·7 Sek.	15·1 Sek.	14·9 Sek.
b	21·5	21·4	21·7
c	29·6	29·0	29·3

öffentlichte, bei dem sich ein ausserordentlich grosser Einfluss der Vorgesch des Schwefels auf die Erstarrungsgeschwindigkeit seiner überkalteten Schn nachweisen liess. Dies rührt daher, dass der Schwefel beim Schmelzen Überg in allotrope Formen erfährt, die beim Abkühlen sich nicht sofort zurückbi sondern einige Zeit bestehen. Da nun durch Beimischung fremder Stoffe im gemeinen die Erstarrungsgeschwindigkeit bedeutend beeinflusst wird, so sind diese Veränderungen darauf zurückzuführen, dass man es je nach der Behand mit ganz verschiedenen Mischungen der verschiedenen Formen des Schwefel thun hat. Auf diese Erscheinungen wird an späterer Stelle eingegangen we

[1]) *Zeitschr. f.* phys. Chemie 12, 545. 1893.

Unter a, b und c sind drei Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen verzeichnet. Man sieht, dass man auf mindestens ein Prozent Genauigkeit bei einigen Wiederholungen rechnen kann.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit ist in sehr hohem Masse von der Natur der Substanz abhängig, und ändert sich in erster Annäherung proportional dem Grade der Überkaltung. Gemische zeigen meist eine viel geringere Geschwindigkeit als die reine Substanz, und zwar ist die Abnahme der Geschwindigkeit bedeutend grösser, als sie infolge der Schmelzpunktserniedrigung wegen der entsprechenden Verminderung der Überkaltung sein sollte. Hierüber wird das Erforderliche an anderer Stelle mitgeteilt werden.

46. **Gegenseitige Umwandlung fester Körper.** Ganz ähnliche Erscheinungen, wie die Erstarrung einer überkalteten Schmelze lassen sich bei überkalteten, bez. überhitzten festen Körpern beobachten. Zwischen dem rhombischen und dem monoklinen Schwefel besteht bekanntlich das Verhältnis, dass oberhalb 98° der monokline, unterhalb dieser Temperatur der rhombische beständig ist; doch lassen sich beide Arten auch innerhalb eines Temperaturgebietes erhalten, in welchem sie nicht beständig sind. Berührt man unter solchen Umständen die unbeständige Form mit einem Krystall der beständigen, so erfolgt eine Umwandlung, die mit einer bestimmten Geschwindigkeit fortschreitet, die denselben Gesetzen folgt, wie sie für die Erstarrung überkalteter Schmelzen gültig sind.

Auch hier verdanken wir solche Messungen D. Gernez[1]. Von einer eingehenderen Darstellung der beobachteten Verhältnisse, die einigermassen verwickelt sind, muss hier gleichfalls abgesehen werden; sie findet sich weiter unten.

47. **Veränderliche Konzentration.** Eine erste Verwickelung tritt ein, wenn man eine begrenzte Menge eines flüssigen (oder gasförmigen) Stoffes auf einen heterogenen Anteil wirken lässt, dessen Oberfläche konstant sein soll. Dann ändert sich die Konzentration A des erstgenannten Anteils proportional der verbrauchten Stoffmenge x, und wir haben

$$\frac{dx}{d\vartheta} = kw(A - x),$$

wo w die Oberfläche ist. Kann man sie während des Versuchs als konstant betrachten, so ist das Integral

$$\ln \frac{A}{A - x} = kwt.$$

[1] Compt. rend. 98, *915. 1884; 100, 1382. 1885.*

Es gilt also eine Gleichung von derselben Form, wie bei einer homogenen Reaktion erster Klasse, weil hier wie dort nur einer der wirkenden Stoffe Änderungen erleidet.

Die Gleichung ist in komplizierterer Form zuerst von Guldberg und Waage[1]) aufgestellt worden, indem diese der Veränderung der Oberfläche Rechnung zu tragen suchten, welche bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle, speziell Zink, eintreten. Den gleichen Fall bearbeitete Hurter[2]) mit demselben Ergebnis. Boguski[3]) entwickelte 1876 von neuem dieselbe Gleichung in sehr umständlicher Weise; auch gelang es ihm, in carrarischem Marmor ein Material zu finden, das hinlänglich regelmässig angegriffen wurde, um einigermassen konstante Werte zu geben.

Boguski hat Marmorplättchen von gemessener Oberfläche in Säure von verschiedener Konzentration in Bewegung gehalten und nach bestimmter Zeit herausgezogen; der Gewichtsverlust des Plättchens ergab den Betrag der Einwirkung. Aus seiner Versuchsreihe gebe ich eine Auswahl von Konzentrationen und den dazugehörigen Konstanten, die unter der Voraussetzung berechnet worden sind, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Säure und der Oberfläche des Marmors proportional ist.

Konzentration	Konstante
7·8	0·0190
17·2	0·0172
21·5	0·0178
25·0	0·0178
66·7	0·0138

Während von 7·8 bis 25·0 die Konstante ziemlich gut ist, nimmt sie für die stärkere Konzentration 66·7 bedeutend ab.

Es mag erwähnt werden, dass Boguski ursprünglich eine andere Annahme für berechtigter angesehen hatte. Indem er sich überlegte, dass bei verschiedener Konzentration der Säure auf die Flächeneinheit des benutzten Marmors $\sqrt[3]{c^2}$ Molekeln kommen, wo c die Konzentration ist, versuchte er eine entsprechende Rechnung durchzuführen. Diese ergab indessen keine Konstante, so dass für die Erscheinung in der That nicht die Zahl der Säuremolekeln massgebend ist, die in der Zeiteinheit auf die Fläche „auftreffen", sondern nur die räumliche Kon

[1]) Études, 68.

[2]) Chem. News 22, 193. 1870.

[3]) Ber. 9, 1646. 1876.

ntration. Es ist dies einer der vielen Fälle, wo mechanistische Beachtungen in der Verwandtschaftslehre zu Ergebnissen führen, die it der Erfahrung nicht vereinbar sind.

Ein anderes Beispiel finden wir in einer Untersuchung von W. Spring[1]) ber die Einwirkung der Säuren auf Kalkspat. Es hatte sich ergeben, s die Reaktionsgeschwindigkeit je nach der krystallographischen schaffenheit der Fläche verschieden war; die nachstehenden Zahlen ziehen sich auf die Spaltungsfläche des Hauptrhomboëders.

Für die Berechnung dient nicht die Integral-, sondern die Diffetialgleichung, da die Versuche so geführt worden sind, dass die ten gemessen wurden, in welchen immer derselbe Bruchteil der ktion ($^1/_{16}$) verlaufen war; dieser wurde aus dem Volum der entkelten Kohlensäure bestimmt[2]). Zur Konstanthaltung der Oberfläche ite das von Wenzel angegebene Verfahren (S. 83), dass alle Seiten s Prismas bis auf eine mit einem unangreifbaren Überzuge veren wurden.

Entwickelte Kohlensäure	Konz. d. Säure	Geschwindigkeit	Konstante
$^1/_{16}$	$^{15}/_{16}$	0·00115	0·00123
$^2/_{16}$	$^{14}/_{16}$	0·00106	0·00115
$^3/_{16}$	$^{13}/_{16}$	0·00098	0·00120
$^4/_{16}$	$^{12}/_{16}$	0·00091	0·00120
$^5/_{16}$	$^{11}/_{16}$	0·00082	0·00120
$^6/_{16}$	$^{10}/_{16}$	0·00074	0·00118
$^7/_{16}$	$^9/_{16}$	0·00067	0·00118
$^8/_{16}$	$^8/_{16}$	0·00061	0·00122
$^9/_{16}$	$^7/_{16}$	0·00055	0·00126
$^{10}/_{16}$	$^6/_{16}$	0·00044	0·00117
$^{11}/_{16}$	$^5/_{16}$	0·00036	0·00115
$^{12}/_{16}$	$^4/_{16}$	0·00031	0·00125
$^{13}/_{16}$	$^3/_{16}$	0·00027	0·00144
$^{14}/_{16}$	$^2/_{16}$	0·00016	0·00128

Wiewohl die einzelnen Bestimmungen keine grosse Genauigkeit ben, so sieht man doch, dass die unter der Voraussetzung der Pro-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 13. 1888.

[2]) Die einzelnen Mengen betrugen eigentlich je ein Zwanzigstel der möglichen samtmenge; doch hatte sich erwiesen, dass Salzsäure unterhalb einer bestimm- Verdünnung, die bei einem Fünftel der ursprünglichen lag, überhaupt nicht hr auf Kalkspat einwirkt. Als wirksame Menge ist daher nur der Überschuss er diesen unthätigen Anteil genommen worden, ein Verfahren, das theoretisch ht ohne Bedenken ist. Die Thatsache selbst ist indessen bemerkenswert, zu- l Marmor, der auch aus Kalkspat besteht, die Erscheinung nicht zeigt. Es ndelt sich vielleicht um *eine besondere Eigentümlichkeit* unverletzter Spaltflächen.

portionalität zwischen Geschwindigkeit und Konzentration berechneten Konstanten keinen Gang zeigen, sondern unregelmässig um den Mittelwert schwanken. Nur für die letzten Werte, die wegen der Kleinheit der Geschwindigkeiten bereits für die Rechnung sehr ungünstig werden, sind grössere Abweichungen vorhanden.

Ganz analog, wie die erwähnten chemischen Prozesse verläuft die Lösung eines Salzes in Wasser, sowie die Ausscheidung fester Stoffe aus übersättigten Lösungen, insofern die letztere gleichfalls von dem Vorhandensein des festen Stoffes und der Grösse seiner Oberfläche abhängig ist. Je näher die Lösung dem Gleichgewichtszustand kommt, um so geringer wird die Reaktionsgeschwindigkeit. Daher rührt die Schwierigkeit, genau gesättigte Lösungen eines Stoffes zu erlangen. Da die Geschwindigkeit proportional der Oberfläche ist, so empfiehlt es sich, gerade in den letzten Stadien des Vorganges diese nach Möglichkeit zu vergrössern. Man wird daher eine gesättigte Lösung in kürzester Frist erhalten, wenn man eine leicht zu gewinnende nahezu gesättigte Lösung mit einer grossen Menge möglichst fein abgeriebener fester Substanz zusammenbringt. Führt man die Operation statt mit ziemlich gesättigter Lösung mit dem unbeladenen Lösungsmittel selbst aus, so wird der Zweck verfehlt, weil zunächst die wirksamen kleinsten Teilchen des festen Stoffes aufgelöst werden, und nur die viel weniger Oberfläche bietenden grösseren Stückchen nachbleiben.

Ähnliche Betrachtungen gelten für die Vorgänge zwischen Gasen und festen Stoffen, sowie für Gase und Flüssigkeiten, doch wird es hier meist noch viel schwerer sein, die wechselnden Umstände mathematisch zu formulieren.

Ein Versuch dazu liegt von G. Lemoine[1]) vor, welcher die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus rotem Phosphor, sowie die Geschwindigkeit der Bildung des roten Phosphors aus (mittels gelben Phosphors erhaltenem) Phosphordampf einer eingehenden Untersuchung unterzogen hat. Die Ergebnisse sind nur annähernde, da zu den erwähnten Schwierigkeiten noch die weitere tritt, dass der rote Phosphor durch längeres Verweilen bei höherer Temperatur eine Veränderung seiner Beschaffenheit erleidet, welche die Geschwindigkeit der Umwandlungsvorgänge in erheblichem Masse beeinflusst.

48. **Veränderliche Oberfläche.** Ist die Oberfläche des festen Körpers veränderlich, so ergiebt sich eine entsprechend verwickeltere Formel, und zwar hängt diese von der Gestalt des festen Körpers ab.

---

[1]) *A. ch. ph.* (4) 27, 311. 1872.

t diese von der Beschaffenheit, dass sie durch den Verlust gleich dicker hichten von allen Seiten sich selbst ähnlich bleibt, handelt es sich it anderen Worten um einen allseitig symmetrischen Körper, z. B. eine ugel oder eine Form des regulären Systems, so ist die Substanzmenge roportional der dritten, die Oberfläche proportional der zweiten Potenz er homologen Dimensionen, und die Oberfläche ist von der Potenz $^2/_3$ er verbrauchten Substanzmenge x abhängig.

Beispielsweise handele es sich um eine Kugel mit dem anfängchen Radius r_0, der nach der Zeit ϑ, in welcher die Substanzmenge x ufgelöst ist, auf den Radius r reduziert worden ist. Das Volum der ufgelösten Stoffmenge ist φx, wo φ das Molekularvolum des festen toffes ist; andererseits ist es gleich dem Unterschiede der beiden Kugeln it den Radien r_0 und r. Wir haben demnach

$$\frac{4\pi}{3}(r_0^3 - r^3) = \varphi x$$

nd daher

$$r = \sqrt[3]{r_0^3 - \frac{3\varphi x}{4\pi}}.$$

Die Oberfläche w zur Zeit ϑ ist aber gleich $4\pi r^2$, und somit ist

$$w = 4\pi\left(r_0^3 - \frac{3\varphi x}{4\pi}\right)^{2/3}.$$

Daraus ergiebt sich die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{k\left(r_0^3 - \frac{3\varphi x}{4\pi}\right)^{2/3}(A - x)} = 4\pi d\vartheta.$$

„Das Integral einer Gleichung von der Gestalt

$$\frac{dx}{k(\alpha - \beta x)^{2/3}(A - x)} = 4\pi d\vartheta$$

lautet, wenn man die Abkürzungen $(\alpha - \beta x)^{1/3} = z$ und $(\alpha - \beta A)^{1/3} = C$ einführt,

$$4k\pi\vartheta = -\frac{1}{C^2}\ln(z - C) + \frac{1}{2C^2}\ln(z^2 + zC + C^2) + \frac{\sqrt{3}}{C^2}\operatorname{arc\,tang}\frac{2z + C}{\sqrt{3}\,.\,C} + \text{const.},$$

wo die Konstante in gewohnter Weise eliminiert werden kann.“

Etwas einfacher werden die Verhältnisse bei sehr gestreckter Gestalt der Versuchskörper. Dann *bleibt eine Dimension* praktisch unveränder-

lich, und statt der dritten Wurzeln treten zweite auf. Wir haben wieder das aufgelöste Volum φx gleich der Volumverminderung des Zylinders zu setzen und erhalten, wenn l dessen (unverändert bleibende) Länge ist,

$$4\pi l(r_0^2 - r^2) = \varphi x$$

$$r = \sqrt{r_0^2 - \frac{\varphi x}{4\pi l}}$$

$$w = 2\pi l \sqrt{r_0^2 - \frac{\varphi x}{4\pi l}}$$

und die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{\sqrt{r_0^2 - \frac{\varphi x}{4\pi l}}(A - x)} = 2\pi k l d\vartheta.$$

„Das Integral einer Gleichung

$$\frac{dx}{\sqrt{\alpha - \beta x}(A - x)} = 2\pi k l d\vartheta$$

hat die Form

$$4k\pi\vartheta = \frac{1}{\sqrt{\alpha - \beta A}} \ln \frac{\sqrt{\alpha - \beta x} + \sqrt{\alpha - \beta A}}{\sqrt{\alpha - \beta x} - \sqrt{\alpha - \beta A}} + \text{const.},$$

deren Konstante, wie üblich, zum Verschwinden gebracht werden kann“[1]).

Bei dünnen Platten werden zwei Dimensionen praktisch konstant, und die Oberfläche wird von der verbrauchten Substanzmenge unabhängig. Ebenso kann man eine konstant bleibende Oberfläche erzwingen, wenn man an zylindrischen oder prismatischen Stücken alle Flächen bis auf eine Stirnfläche (oder beide) mit einem durch das Lösungsmittel nicht angreifbarem Überzuge bedeckt, ein Mittel, das schon Wenzel gekannt hat. Die vorstehenden Rechnungen, die sich zum Teil schon in der Litteratur vorfinden[2]), wenn auch für etwas andere Fälle durchgeführt, haben daher kaum irgend welche praktische Bedeutung, zumal man nur selten so homogenes Material finden wird, dass die Auflösung des Körpers in genau parallelen Schichten, ohne jede Bildung von Unebenheiten erfolgt, durch welche die vorstehenden Rechnungen für die Veränderlichkeit der Oberfläche illusorisch werden.

---

[1]) Für die Ausführung der Integration dieser und der vorigen Formel bin ich Herrn Dr. O. Knoblauch zu Dank verpflichtet.

[2]) *Cesaro, Ann.* chim. phys. (6) **17**, 12. 1889.

49. Heterogene Vorgänge zweiter Art. Neben den Vorgängen, i denen das Gebilde von vornherein heterogen ist, giebt es solche, e in homogenem Gebilde beginnend, zu einer Heterogenität führen. lche sind nur selten Gegenstand von Geschwindigkeitsmessungen geesen, und in der That aus einem in der Natur der Sache liegenden runde wenig dazu geeignet.

Es ist schon bei früherer Gelegenheit betont worden, dass die usscheidung eines heterogenen Bestandteils unter den geeigneten Umtänden oft nur ein möglicher, nicht aber ein notwendiger Vorgang st; vielmehr sind die Überschreitungen des Verhältnisses der vorhandenen Stoffe, bei dem Heterogenität eintreten kann, sehr häufig, und unter dem Namen der Übersättigung, Überkaltung u. dgl. bekannt. Von solchen Zuständen giebt es zwei Arten, die wir als metalabil und labil unterscheiden können[1]). Bei geringer Überschreitung des Punktes, bei welchem ein Gleichgewicht beider Formen bestehen könnte, bildet sich die zweite, noch nicht vorhandene nicht freiwillig, und die einzige Möglichkeit, ihre Bildung hervorzurufen, ist die Einführung einer wenn auch sehr kleinen Menge dieser Phase oder eines „Keimes“. Solche Zustände sollen metastabile heissen; sie kommen bei den nachfolgenden Betrachtungen wesentlich in Frage. Wird die Überschreitung des Gleichgewichtspunktes beträchtlicher, so tritt früher oder später ein Punkt ein, von dem ab die Bildung der zweiten Phase freiwillig, d. h. ohne die Mitwirkung eines „Keimes“ erfolgt; solche Zustände sollen labile heissen.

Geht man nun von einem homogenen Gebilde (z. B. einem Gemenge von Natriumthiosulfat und Salzsäure) aus, so wird anzunehmen sein, dass der Zerfall des Ions $S^2O^{3''}$ in S und $SO^{3''}$ (bez. die Reaktion $H^{\cdot} + S^2O^{3''} = HSO^{3'} + S$) alsbald beginnt, indem der entstehende Schwefel in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Da sich Schwefel in allen Modifikationen nur wenig in Wasser auflöst, so ist die Flüssigkeit sehr bald mit Schwefel übersättigt, und stellt ein metastabiles Gebilde dar, welches bei weiterem Fortschreiten der Reaktion „freiwillig“, d. h. infolge Eintretens in das labile Gebiet Schwefel als heterogene Phase absondert. Es wäre nicht richtig, den Augenblick des Erscheinens der Schwefeltrübung als den Augenblick aufzufassen, in welchem erst das Thiosulfation zerfällt; es ist vielmehr nur der Augenblick, in welchem die Übersättigung der wässerigen Schwefellösung freiwillig aufgehoben wird, und zur Entstehung dieser Übersättigung ist notwendig eine vorgängige Bildung von Schwefel (in gelöstem Zustande) erforderlich.

---

[1]) Ostwald, Ztschr. f. *phys. Chemie* 22, *302. 1897.*

Hat sich der Niederschlag gebildet, so hebt er die Übersättigung in allen Teilen der Flüssigkeit auf, die mit ihm in Berührung stehen. Dies kann zweierlei Wirkung haben. Ist die Reaktion eine solche, die auch bei Anwesenheit des gelösten Produktes vollständig wird, so hat die Aufhebung der Übersättigung keinen Einfluss auf den weiteren Verlauf. Ist dagegen die Reaktion umkehrbar, so muss durch die Verminderung der Konzentration des Produktes (da nur der gelöste, nicht der aufgeschlämmte Anteil wirksam ist) die Gegenreaktion vermindert, die Hauptreaktion somit beschleunigt werden. In diesem Falle wirkt der Niederschlag wie ein katalytischer Beschleuniger, und der allgemeine Verlauf der Reaktion wird dem S. 265 geschilderten Falle ähnlich sein, dass durch die Reaktion ein deren Fortschritte proportionaler Katalysator gebildet wird.

Nach den Untersuchungen von Foussereau[1]) liegt bei der Zersetzung der Thiosulfate durch Salzsäure in schweflige Säure und Schwefel der zweite Fall vor, woraus zu schliessen ist, dass sich schweflige Säure und gelöster Schwefel wenigstens teilweise zu Thioschwefelsäure zu verbinden vermögen, wie das in neutraler Lösung das Ion $SO^{3''}$ vollständig thut, entsprechend der Bildung der Thiosulfate aus Sulfiten durch Kochen mit Schwefel. Die fortschreitende Einwirkung der Salzsäure auf Thiosulfat lässt sich leicht an der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgen, welche alsbald nach der Herstellung des Gemisches sich vermindert und bei $^2/_3$ des ursprünglichen Wertes unverändert bleibt. Die Kurven 1, 2, 3 und 4 der Fig. 6 zeigen den Vorgang in der Gestalt, dass die Zeiten als Abscissen, die Widerstände (nicht die Leitfähigkeiten) als Ordinaten eingetragen sind. Insbesondere an den Kurven 2 bis 4 lässt sich der für katalytische Beschleunigungen durch einen entstehenden Stoff charakteristische Wendepunkt (S. 266) der Reaktionskurve erkennen. Die vier Kurven beziehen sich auf Lösungen, die ein Mol Thiosulfat und zwei Mol Salzsäure in 24·5, 133·1, 631 und 2402 Liter enthielten und bei 15° gehalten wurden.

Die Richtigkeit der Auffassung, dass der ausgeschiedene Schwefel katalytisch wirkt, ergiebt sich daraus, dass durch den Zusatz kleiner Mengen bereits zersetzter, von aufgeschlämmtem Schwefel trüber Flüssigkeit zu frischer die Reaktion bedeutend beschleunigt wird. Die Kurven 5 und 6 beziehen sich auf die gleiche Flüssigkeit wie 4, nur war der einen Lösung $^1/_{26}$, der anderen $^1/_{13}$ ihres Volums zersetzter trüber Lösung von gleicher Konzentration hinzugefügt worden. Schon b

[1]) C. r. 104, 1842. 1887; ausführlicher An[illegible] (6) 15, 5[illegible]—544. 1

einem Zusatze von 0·5 Prozent der zersetzten Lösung lässt sich eine Beschleunigung nachweisen. Foussereau hebt besonders hervor, dass der Reaktionsverlauf bei den Lösungen mit Zusatz zersetzter Flüssigkeit anders ist, als ohne diesen Zusatz, indem sich die entsprechenden Kurven 5 und 6 nicht mit 4 zur Deckung bringen lassen, wenn man sie um die erforderlichen Stücke nach rechts verschiebt, dass ihre Anfangspunkte auf die Kurve 4 fallen. Er führt dies auf den Umstand zurück, dass in frisch zersetzten Flüssigkeiten der Schwefel in sehr kleinen Tröpfchen vorhanden ist, welche die Brownsche Bewegung zeigen, während in der alten Flüssigkeit der Schwefel in grösseren Körnchen vor-

Fig. 6.

handen ist. Auch ist der am andern Tage abgesetzte Niederschlag bei freiwilliger Schwefelausscheidung gallertartig, während er beim Zusatz alter Lösung körnig ausfällt.

Indessen müsste, wenn die Grösse der Schwefelteilchen massgebend wäre, beim Zusatz alter Lösung, wo die Teilchen grösser, ihre gesamte Oberfläche bei gleichem Gewicht also kleiner ausfallen, die Reaktionsgeschwindigkeit geringer sein, da sie bei gleichem Zersetzungszustande offenbar der Grösse der Berührungsfläche proportional sein muss. Ein Blick auf die Kurven lehrt aber, dass das Gegenteil der Fall ist: die Lösungen mit altem Schwefel zersetzen sich viel schneller. Die Erklärung hierfür dürfte wohl darin zu suchen sein, dass der körnige Schwefel der alten Flüssigkeiten eine weniger lösliche Form dar-

stellt, als die Tröpfchen der frischzersetzten; der erstere lässt also in der angrenzenden Flüssigkeit weniger aufgelösten Schwefel übrig und lässt daher die Gegenreaktion weniger wirksam werden. Ein zweiter Grund liegt in der Kleinheit der frischen Tröpfchen. Ebenso, wie sehr kleine Tröpfchen einer flüchtigen Flüssigkeit einen grösseren Dampfdruck haben als grosse, so haben auch sehr kleine Teilchen eines löslichen Stoffes eine grössere Löslichkeit; in beiden Fällen darum, weil der Übergang von kleinen Tröpfchen in grössere eine Verringerung der Oberflächenergie und damit eine Abnahme der freien Energie bedingt, und somit ein freiwillig eintretender Vorgang ist.

Weitere Bestätigungen der Berührungswirkung des Schwefels liegen darin, dass Foussereau erstens die klar filtrierte alte Lösung unwirksam fand, zweitens eine Beschleunigung auch durch Zusatz von gepulvertem oktaëdrischem Schwefel zur Flüssigkeit hervorbringen konnte. Seine Vermutung, dies rühre wahrscheinlich von einem kleinen Gehalt an amorphem Schwefel her, erscheint nach dem Gesagten nicht begründet; vielmehr ist bei gleicher Oberfläche für den oktaëdrischen Schwefel seiner geringeren Löslichkeit wegen eine grössere Beschleunigung zu erwarten, als für den amorphen.

50. **Schlussbemerkungen.** Die Darlegungen des vorstehenden Kapitels haben sich an die formale Seite der Frage von den Reaktionsgeschwindigkeiten gehalten, und die wirksamen Ursachen nur so weit berührt, als zum Verständnis der mitgeteilten Beispiele erforderlich war. Ebenso sind Zahlenwerte der charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten in ihrem Zusammenhange mit der Natur der reagierenden Stoffe und der etwaigen Lösungsmittel, sowie der Temperatur nicht erörtert worden. Diese beiden Fragen gehören in einen andern Teil dieses Werkes, und es ist an dieser Stelle nur der Hinweis erforderlich, dass ihre Behandlung in diesem Kapitel nicht beabsichtigt war.

Vorläufig mag nur so viel bemerkt werden, dass gemäss der allgemeinen Definition der chemischen Energiefaktoren ein chemischer Vorgang stattfinden kann, wenn durch ihn das chemische Potential der beteiligten Stoffe sinkt. Man wird hieraus unmittelbar den Schluss ziehen dürfen, dass die Geschwindigkeit des Vorgangs dem Potentialfall der beteiligten Stoffe proportional zu setzen sein wird, und in erster Annäherung ist ein solcher Satz zweifellos begründet. Doch ist schon jetzt hervorzuheben, dass diese Grösse allein nicht massgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Schon die Thatsache, dass eine Erhöhung der Temperatur regelmässig die Geschwindigkeit steigert, und zwar *meist in einem* so erheblichen Betrage, dass diese Temperaturkoëffi-

zienten zu den grössten gehören, welche überhaupt vorkommen, spricht dagegen; denn durch Temperaturerhöhung kann der Potentialfall der Reaktion sowohl in positivem wie in negativem Sinne beeinflusst werden, je nachdem das Potential der Ausgangs- oder der Endstoffe sich schneller mit der Temperatur ändert. Ein weiterer Umstand, welcher die Mitwirkung anderer Faktoren beweist, ist das Vorhandensein **katalytischer** Wirkungen. Solche sind allgemein (S. 248) als Änderungen des Geschwindigkeitskoëffizienten der betreffenden Reaktion zu definieren. Nun sind wir in den meisten Fällen sicher, dass eine erhebliche Änderung des Potentialfalles der Reaktion durch den Katalysator nicht bewirkt wird, während Änderungen der Geschwindigkeit wie Eins zu Tausend eintreten: somit wird auch hierdurch bewiesen, dass ausser dem Potentialabfall noch andere Faktoren die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Hiermit steht im Zusammenhange, dass es bisher nicht möglich war, und voraussichtlich niemals möglich sein wird, aus den energetischen Bedingungen eines Gebildes **allein** seine Reaktionsgeschwindigkeit zahlenmässig abzuleiten. Denn von allen bisher bekannten Energiegrössen enthält nur die Bewegungsenergie die Zeit in ihren Faktoren, und Energiegleichungen können demnach nur dann über den Zeitverlauf irgendwelcher Vorgänge etwas aussagen, wenn in ihnen die Bewegungsenergie ausdrücklich vorkommt, wie denn auch die übliche Definition und Messung der Zeit auf den Verhältnissen der Bewegungsenergie der Erde beruht.

Die Zeitgrösse in den Erscheinungen der chemischen Vorgänge hat eine ganz andere Quelle; sie stellt einen Koëffizienten dar für die Art und Weise, in welcher freie Energie in gebundene übergeht, oder mit andern Worten freie Energie vernutzt wird. Dies geschieht nicht nur bei chemischen Vorgängen, sondern Wärme- und Elektrizitätsleitung, Reibung, kurz alle ähnlichen Ausgleichungserscheinungen stellen solche Vernutzungen freier Energie dar, und in allen solchen Vorgängen finden wir das Gesetz wieder, dass für derartige Vorgänge Zeit erforderlich und dass diese Zeit erstens vom Intensitätsgefälle im Gebilde, zweitens aber auch von spezifischen Faktoren des Materials und der Form abhängig ist, und bei gleichem Gefällwert noch die verschiedensten Grössen annehmen kann.

Demgemäss wird an späterer Stelle einerseits auf die energetische Seite der Frage eingegangen werden, andererseits werden die einzelnen Untersuchungen über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge mit Rücksicht auf den spezifischen Charakter der beteiligten Stoffe und die etwaigen Beziehungen der Geschwindigkeitskoëffizienten zu anderen Grössen Darstellung finden.

Zweites Kapitel.
Das chemische Gleichgewicht. Grundlagen und Gleichgewichte erster Ordnung.

1. **Allgemeines.** Es sind viele Fälle bekannt, in denen chemische Vorgänge mit Gegenreaktion verlaufen, d. h. in denen aus den entstandenen Stoffen sich die Ausgangsstoffe wieder zurückbilden können. Anfangs als Ausnahmen angesehen, haben sich diese Fälle beständig vermehrt; ja die Entwicklung der allgemeinen Anschauungen hat es mit sich gebracht, dass man die Fähigkeit der Reaktionsprodukte, sich zu den ursprünglichen Stoffen wieder zurückzubilden, als die Regel ansehen muss, und dass die Ausnahmen von ihr als nur scheinbare, durch die ungenügende Entwicklung der analytischen Hilfsmittel im gegebenen Falle bedingte betrachtet. Das Ergebnis eines chemischen Vorganges wird darnach in der Regel das sein, dass sich aus den ursprünglichen und den entstandenen Stoffen schliesslich ein Gebilde herstellt, das seine Zusammensetzung nicht mehr ändert und sich, in einem mechanischen Bilde gesprochen, im Gleichgewicht befindet.

Es ist wesentlich, diesen durch Wirkung und Gegenwirkung entstandenen Ruhezustand von dem Zustande zu unterscheiden, in welchem ein Gebilde zwar unveränderlich erscheint, aber sich nicht in einem wirklichen Gleichgewicht befindet. Es giebt ein ganz allgemeines Hilfsmittel für die Erkennung und den experimentellen Nachweis dieses Unterschiedes. Ein wirkliches Gleichgewicht ist von beiden Seiten her erreichbar; ob man also von der einen Stoffgruppe ausgeht, oder von der anderen, die aus ihr entstehen kann, darf auf den schliesslichen Zustand keinen Einfluss haben, falls nur entsprechende Mengen und übereinstimmende sonstige Verhältnisse (Temperatur, Druck, Lösungsmittel u. dergl.) in beiden Fällen vorhanden sind. Scheinbare Gleichgewichte dagegen zeigen diese Eigentümlichkeit nicht; bei ihnen gelangt man nicht zu demselben Endzustande, wenn man von den reziproken Systemen ausgeht, sondern beide bleiben dauernd verschieden.

Als Kriterium des wirklichen Gleichgewichts ergiebt sich daraus, dass das Verhältnis der schliesslich vorhandenen Stoffmengen sich stetig durch die Änderungen der Gleichgewichtsbedingungen verändern lässt. Änderungen der Temperatur, des Druckes, der Mengenverhältnisse der Bestandteile sind hier die Reagentien auf das Gleichgewicht. Es kann Fälle geben, und sie werden weiter unten eingehend erörtert werden, wo eines oder das andere dieser Reagentien versagt, weil das untersuchte Gebilde für Änderungen dieser bestimmten Art unempfindlich

ist; doch giebt es keinen einzigen Fall, wo sie alle gleichzeitig versagen, und so hat man immer die Möglichkeit einer prinzipiellen Entscheidung.

Um diese allgemeinen Erörterungen an Beispielen anschaulich zu machen, wird der Zustand, der sich bei der Einwirkung einer verdünnten Salzsäurelösung auf Calciumoxalat herstellt, als ein Gleichgewicht im eigentlichen Sinne zu bezeichnen sein. Denn die Menge des aufgelösten Oxalates ändert sich mit der Temperatur, der Verdünnung und der Gegenwart anderer Stoffe, und man erreicht denselben Zustand, ob man Salzsäure auf Calciumoxalat, oder Oxalsäure auf Chlorcalcium in äquivalenten Verhältnissen einwirken lässt; ebenso wird, wenn man den Zustand etwa durch Erwärmen geändert hat, nach dem Abkühlen auf die frühere Temperatur der frühere Zustand nach einiger Zeit wieder erreicht. Zwar geht aus den früheren Darlegungen (S. 210) hervor, dass solch ein Endzustand, theoretisch gesprochen, immer erst nach unendlich langer Zeit erreicht werden kann; doch ist an gleicher Stelle auch dargelegt worden, dass der noch übrig bleibende Fehler im allgemeinen leicht unter den Betrag des analytisch Nachweisbaren gebracht werden kann.

Ein Gemisch aus Knallgas und Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur ist dagegen nicht als im Gleichgewichtszustande befindlich aufzufassen, obwohl es sowohl die Ausgangsstoffe, Sauerstoff und Wasserstoff, wie auch das Produkt, Wasserdampf, nebeneinander enthält. Denn das Mengenverhältnis dieser Stoffe ändert sich durch Änderungen des Druckes und der Temperatur (wenn diese innerhalb gewisser Grenzen bleiben) nicht, und wenn schliesslich beim Überschreiten dieser Grenzen eine Änderung eintritt, so ist diese nicht stetig, sondern erfolgt sprungweise; auch stellt sich beim Abkühlen auf die frühere Temperatur der anfängliche Zustand nicht wieder her. Ebensowenig hat eine Änderung in der relativen Menge der beiden Gase einen Einfluss auf die Menge des dritten. Es liegt also nur ein (vielleicht scheinbarer) Ruhezustand vor und kein Gleichgewicht, obwohl das Gebilde die Eigenschaft hat, seinen Zustand innerhalb zugänglicher Zeiträume nicht zu ändern.

Es liegt nahe, die scheinbaren Gleichgewichte sämtlich in solchem Sinne aufzufassen, dass sie Gebilde darstellen, in welchen allerdings eine Reaktion stattfindet, nur mit so geringer Geschwindigkeit, dass sie sich dem Nachweise entzieht. Dafür spricht, dass man in der That alle möglichen Abstufungen der Geschwindigkeiten bereits experimentell kennen gelernt hat, und dass nach dem allgemeinen Stetigkeitsgesetz auch eine unbegrenzte Zahl von Geschwindigkeiten angenommen werden müssen, die unterhalb der „Schwelle“ liegen. Ferner spricht dafür, dass

in solchen Gebilden durch die Anwendung von Beschleunigern, zu denen in erster Linie erhöhte Temperatur gehört, Geschwindigkeiten in messbarem Betrage erzeugt werden können, die vollkommen stetig von sehr kleinen Werten zu höheren übergehen. Jedenfalls wird man, so weit die gegenwärtigen Kenntnisse gehen, mit den Thatsachen nicht in Widerspruch geraten, wenn man diese Annahme macht, und sie schliesst sich dem allgemeinen Gange der Naturerscheinungen so sehr an, dass vielmehr die umgekehrte Annahme, es gäbe Gebilde, die sich zwar nicht im eigentlichen Gleichgewicht befinden, in denen aber doch absolut keine Reaktion stattfindet, als eine unnatürliche und durch keine Analogien gestützte bezeichnet werden muss.

2. **Hylotrope Formen und Gruppen.** Bevor wir weiter gehen, wird es nützlich sein, für einen Begriff, der den vorzunehmenden Erörterungen vielfach zu Grunde liegt, einen kurzen Namen einzuführen. Wir nennen die Gesamtheit der möglichen Umwandlungsformen eines gegebenen chemischen Komplexes eine hylotrope Gruppe. Hylotrop sind demnach solche Stoffe, welche eine Umwandlung in andere Stoffe erfahren können, so dass die elementare Zusammensetzung des Umwandlungsproduktes mit der der Ausgangsstoffe gleich ist. Von den isomeren Stoffen, mit denen sie die Gleichheit der elementaren Zusammensetzung teilen, unterscheiden sich die hylotropen dadurch, dass sie thatsächlich ineinander verwandelbar sein sollen, was bei isomeren Stoffen nicht stattzufinden braucht; andererseits dadurch, dass sie nicht notwendig einzelne chemische Individuen sein müssen, sondern auch aus Gemengen mehrerer Stoffe bestehen können. Drückt man irgend einen thatsächlich stattfindenden chemischen Vorgang in der üblichen Weise durch eine Formelgleichung aus, so stellt jede Seite dieser Gleichung eine hylotrope Form der bezeichneten Stoffe und die ganze Gleichung eine hylotrope Gruppe dar.

Zu den hylotropen Formen sind die Aggregatzustände ebenso, wie die sogenannten chemischen Umwandlungen zu rechnen. So bilden Eis, Wasser und Dampf die hylotrope Gruppe H^2O, und ebenso Cyansäure, Cyanursäure, Cyamelid und deren Dämpfe die hylotrope Gruppe CNOH. Die hylotrope Gruppe Schwefel enthält sechs bis acht verschiedene Formen; die Gruppe $H^2 + CO^2 = H^2O + CO$ bildet im gasförmigen Zustande deren zwei, die durch die Formeln zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens angegeben sind.

Chemische Vorgänge bestehen in der Umwandlung einer Form in eine andere hylotrope; befinden sich zwei hylotrope Formen nebeneinander, *ohne sich weiter* zu beeinflussen, so findet chemisches Gleichgewicht statt.

Je nach der Zahl der beteiligten Bestandteile kann man die Ordnungen hylotroper Gruppen unterscheiden. Wir haben es zunächst mit solchen erster Ordnung zu thun, bei denen jede einzelne Form dieselbe Zusammensetzung hat.

Ferner kann man nach der Zahl der möglichen hylotropen Formen zwei-, drei- und mehrzählige Gruppen unterscheiden.

3. **Homogene und heterogene Gebilde. Phasen.** Man unterscheidet homogene und heterogene Gebilde, und in abgeleiteter Sprechweise auch homogene und heterogene Gleichgewichte, je nachdem das betrachtete Gebilde in jedem Teile die gleiche Beschaffenheit hat oder nicht. Im zweiten Falle, dass die Beschaffenheit an verschiedenen Stellen ungleich ist, müssen wir alsbald fordern, dass diese Verschiedenheit unstetig bezüglich des Raumes auftritt. Denn ein Gebilde, bei dem Druck, Temperatur oder chemische Zusammensetzung sich dem Raume nach stetig ändern, kann nicht im Gleichgewicht sein (II, 35 und 46).

Somit muss sich das Gebilde, wenn Verschiedenheiten vorhanden sind, in Gebiete teilen, welche in sich gleichförmig sind und durch sprungweise Übergänge, die sich als physische Trennungsflächen darstellen, voneinander geschieden sind. Solche getrennte Gebiete nennt man die Phasen des Gebildes.

So stellen Wasserdampf und flüssiges Wasser, die sich nebeneinander in einem Raume befinden, zwei verschiedene Phasen des Stoffes Wasser dar, ebenso Eis und Wasser, oder Eis und Dampf. Befinden sich solche Phasen im Gleichgewicht nebeneinander, so müssen nach der Definition die Intensitätsgrössen der vorhandenen Energien einander gleich sein. Wir schliessen zunächst alle anderen Energien, als Volumenergie, Wärme und chemische Energie, aus; demgemäss müssen in Phasen, die aneinander grenzen und sich im Gleichgewicht befinden, oder kürzer gesagt, in koexistenten Phasen, Druck, Temperatur und chemisches Potential gleich sein. Die Unterschiede zwischen den Phasen müssen somit darin bestehen, dass ihre Kapazitätsgrössen verschieden sind, und in der That sind Volum, Entropie und Stoffmenge verschieden. Zwar die absoluten Werte können jeden beliebigen Betrag annehmen, also auch etwa gleich sein; die spezifischen Werte indessen sind notwendig verschieden. Unter spezifischen Werten der Kapazitätsgrössen sind solche zu verstehen, die auf die Einheit einer anderen Kapazitätsgrösse bezogen sind. Solcher spezifischer Werte giebt es hier zwei für jede Kapazitätsgrösse, da jede auf die Einheit der beiden anderen bezogen werden kann. So können wir spezifisches Volum für die Mengen- und für die *Entropieeinheit, spezifische Entropie* für die Volum- und für

die Mengeneinheit und schliesslich spezifische Menge oder Dichte für die Entropie- und die Volumeinheit unterscheiden. Da aber von diesen Grössen nur zwei, das Volum und die Menge, von Null ab gezählt werden können, während die Entropie einen willkürlichen Nullpunkt enthält, so haben die auf die Einheit der Entropie bezogenen spezifischen Kapazitäten zur Zeit keine experimentell aufweisbare Bedeutung. Am geläufigsten ist uns die Beziehung auf die Mengeneinheit; so finden wir, dass beim Übergang aus einer Phase in die andere sich das Volum und die Entropie der Mengeneinheit des Stoffes sprungweise ändern muss: dies ist die Definition des Phasenunterschiedes. Ebenso ändert sich natürlich die in der Volumeinheit enthaltene Menge des Stoffes, sowie der Entropie beim Übergange aus einer Phase in die anderen, und auch dieser Umstand kann zur Definition des Phasenunterschiedes benutzt werden.

Der hier für einen Stoff entwickelte Phasenbegriff kann auf Gebilde aus beliebig vielen Stoffen ausgedehnt werden. Finden sich in solchen Gebilden räumlich unterscheidbare Anteile, zwischen denen die spezifischen Kapazitätsgrössen der vorhandenen Bestandteile sprungweise Änderungen erfahren, so werden wir sie Phasen des Gebildes nennen. Jede Phase kann mehrere Bestandteile, insbesondere alle vorhandenen Bestandteile gleichzeitig enthalten; ja wir können allgemein annehmen, dass in jeder Phase eines aus mehreren Stoffen zusammengesetzten Gebildes sämtliche Bestandteile, wenn auch oft in unmessbar geringer Menge, enthalten sind. Zwar ist diese Annahme nicht überall experimentell nachweisbar, doch erlangen wir durch sie für die allgemeinen Betrachtungen so wichtige methodische Erleichterungen, dass es wohl gerechtfertigt erscheint, sie zu machen, zumal sie mit den Thatsachen niemals in Widerspruch tritt, sondern vielmehr in um so weiterem Umfange bestätigt wird, je feiner unsere analytischen Hilfsmittel werden.

Die Einführung des Begriffs der Phase verdanken wir W. Gibbs (S. 116). Von den hylotropen Formen sind die Phasen zu unterscheiden. Im Falle einfacher Stoffe fallen beide Begriffe zuweilen zusammen, bei mehreren pflegen sie ganz verschieden zu sein. So sind die koëxistenten Phasen Dampf und Flüssigkeit eines Gemenges zweier flüchtiger Stoffe im allgemeinen verschieden zusammengesetzt, also nicht hylotrop, und umgekehrt bestehen die beiden hylotropen Formen der Gruppe Eisenoxyd, Wasserstoff; Eisen, Wasserdampf aus je zwei verschiedenen Phasen. Durch die Phasen werden die räumlich zusammengehörigen Komplexe zusammengefasst, durch die Hylotropie die chemisch aufeinander beziehbaren.

4. **Die Phasenregel.** Durch die Arbeiten von Gibbs und seinen Nachfolgern hat sich der Begriff der Phase für die Beurteilung und Bestimmung der Gleichgewichtszustände als von grundlegender Wichtigkeit erwiesen, und zwar vornehmlich durch eine numerische Gesetzmässigkeit, welche unter dem Namen der Phasenregel (S. 124) bekannt ist und die Zahl der Bestandteile eines Gleichgewichts, die Zahl der Phasen und die der Freiheitsgrade des Gebildes in eine einfache Beziehung bringt; sind diese Zahlen nacheinander B, P und F, so gilt

$$n + 2 = P + F,$$

oder die um zwei vermehrte Zahl der Bestandteile ist gleich der Summe der Phasen und der Freiheitsgrade.

Als Bestandteile gelten die Stoffe, aus denen man die verschiedenen Phasen des Gebildes durch Vermischung oder chemische Umsetzung herstellen kann. Die Aufgabe, solche Stoffe anzugeben, lässt sich meist auf mehrfache Weise lösen, doch giebt es immer eine kleinste Zahl von unabhängigen Bestandteilen, unter die man nicht heruntergehen kann. Diese kleinste Zahl ist in der obigen Regel gemeint.

Der Begriff der Phasen ist eben erläutert worden; der des Freiheitsgrades wird durch die Anzahl der unabhängigen Veränderlichen, die in der Zustandsgleichung des Gebildes vorhanden sind, gekennzeichnet. Ist das Gebilde von der Beschaffenheit, dass sein Zustand völlig bestimmt ist, wenn man einer der bestimmten Grössen, unter die vorzüglich Druck, Temperatur und die chemischen Potentiale der vorhandenen Stoffe zu rechnen sind, einen bestimmten Wert zuerteilt hat, so hat es einen Freiheitsgrad; lassen sich drei solcher Grössen unabhängig variieren, so dass jeder Gruppe von drei solchen Werten ein bestimmter Zustand entspricht, so liegen drei Freiheitsgrade vor.

Der Inhalt der Phasenregel ist somit, dass die höchste Zahl der unabhängigen Veränderlichen in den Gebilden der Art, wie wir sie hier betrachten, zwei mehr beträgt, als die Zahl der unabhängigen Bestandteile, und dass das Auftreten jeder Phase äquivalent ist der Verfügung über eine der Veränderlichen.

Eingehendere Betrachtungen über die Ableitung der Regel werden später gegeben werden (vgl. S. 126).

5. **Die absoluten und relativen Mengen.** Das homogene chemische Gleichgewicht ist dadurch definiert, dass jeder Teil des Gebildes jedem anderen chemisch und physikalisch gleichartig ist, also neben gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Zusammensetzung hat. Daraus geht hervor, dass *jeder Teil eines* solchen Gebildes für sich,

unabhängig von den anderen Teilen im Gleichgewicht sein muss, und dass umgekehrt, wenn man von einem solchen Gebilde einen beliebigen Teil abtrennt, oder eine beliebige Menge eines übereinstimmenden Gebildes zufügt, das Gleichgewicht nicht gestört werden kann.

Da dies für jedes derartige Gebilde gilt, so wird es auch, wenn zwei solche Gebilde untereinander im Gleichgewicht sind, indem sie zwei Phasen bilden, für jede dieser Phasen Geltung haben. Die relativen wie absoluten Mengen der Phasen haben somit keinen Einfluss auf das Gleichgewicht, und dieser Satz lässt sich, wie unmittelbar ersichtlich, auf ein Gleichgewicht aus beliebig vielen Phasen erweitern.

Andererseits muss eine Phase für sich im Gleichgewicht sein, um mit anderen Phasen zusammen im Gleichgewicht sein zu können. Die Gesetze des homogenen Gleichgewichts sind somit die allgemeinen Gleichgewichtsgesetze und müssen in jeder Phase vollkommen erfüllt sein, gleichgiltig, ob nur diese eine Phase vorhanden ist, oder mehrere. Die Gegenwart anderer Phasen beschränkt nur die Möglichkeiten der Veränderungen, gestattet aber keine Abweichungen von den Gesetzen des homogenen Gleichgewichts. Letztere sind, da sie sich auf den Fall beziehen, dass das Gebilde aus einer einzigen Phase besteht, die allgemeinsten, indem sie $n + 1$ unabhängig Veränderliche enthalten.

Für eine Anzahl allgemeiner Gleichgewichte, wie Dampf—Flüssigkeit, Salz—Lösung ist uns diese Unabhängigkeit von den Mengenverhältnissen der Phasen geläufig. Für chemische Gleichgewichte ist der Satz im Falle fester Phasen von Guldberg und Waage derart zum Ausdruck gebracht worden, dass sie sagen, die wirksame Menge fester Stoffe sei konstant (S. 109).

Abweichungen von diesem Satze treten ein, wenn eine Phase in sehr kleiner Menge oder auch zwar in endlicher Gesamtmenge, aber in eine grosse Zahl sehr kleiner Massen zerteilt vorkommt; so hat Wasser in Gestalt sehr kleiner Tröpfchen sicher einen grösseren Dampfdruck als Wasser in Masse, und ein Stoff ist im Zustande sehr feiner Verteilung löslicher als in groben Stücken. Es rührt dies daher, dass in solchen Fällen die Oberflächenenergie der Stoffe einen messbaren Bruchteil ihrer gesamten Energie ausmacht, was bei makroskopischen Massen nicht der Fall ist. Die hier darzulegenden Gleichgewichtsgesetze sind aber ohne Rücksicht auf die Oberflächenenergie entwickelt.

6. **Einteilungsprinzipien.** Bereits in dem einfachsten Falle eines einzigen Bestandteils lassen sich 15 wesentlich verschiedene Fälle möglicher Gleichgewichtszustände unterscheiden. Es ist demnach wichtig, die möglichen Fälle der Gleichgewichtszustände auf systematischer

Grundlage zu entwickeln, damit ein vollständiger Überblick gewonnen und kein möglicher Fall übersehen wird.

Als Einteilungsgrundlagen für die Betrachtung der möglichen Gleichgewichte dienen folgende. In erster Linie die Zahl der unabhängigen Bestandteile, aus denen die betrachteten Systeme gebildet werden können. Der Begriff des unabhängigen Bestandteils bedarf einer scharfen Bestimmung, welche später vorgenommen werden wird.

In zweiter Linie dienen uns die Freiheitsgrade des betrachteten Gebildes, wie sie sich aus der Zahl der Phasen gemäss der Phasenregel ergeben. Nach dieser ist die Zahl von Phasen, die bei n Bestandteilen nebeneinander bestehen können, gleich $n + 2$; ein solches Gebilde kann nur bei ganz bestimmten Werten der unabhängigen Veränderlichen bestehen und hat somit den Freiheitsgrad Null oder ist invariant. Sind nur $n + 1$ Phasen zugegen, so entsteht ein Gebilde mit einer Freiheit oder ein monovariantes[1]) Gebilde; bei n Phasen sind zwei Freiheiten vorhanden, oder das Gebilde ist divariant und so fort, bis bei einer einzigen Phase $n + 1$ Freiheiten vorhanden sind.

Es werden somit die Gebilde mit einem Bestandteil drei Gruppen mit den Freiheitsgraden 0, 1 und 2 bilden; Gebilde aus zwei Bestandteilen bilden vier Gruppen mit 0, 1, 2 und 3 Freiheiten, und Gebilde aus n Bestandteilen $n + 2$ Gruppen mit $0, 1, 2 \ldots . n - 1$ Freiheiten.

Jede dieser Gruppen kann nun nach einem dritten Prinzip untergeteilt werden, nämlich nach den Aggregatzuständen der vorhandenen Phasen. Dabei kommen folgende Eigentümlichkeiten in Betracht.

Die Zahl der Dampfphasen kann Eins nicht überschreiten, da alle Gase miteinander mischbar sind. Die Dampfphase ist im allgemeinen von veränderlicher Zusammensetzung und Dichte.

Flüssige Phasen können in beliebiger Zahl nebeneinander bestehen. Sie sind im allgemeinen von veränderlicher Zusammensetzung und Dichte, doch ist die Veränderlichkeit der Dichte mit dem Druck in der Regel so klein, dass ihre Beschaffenheit als nur in geringem Grade vom Druck abhängig ist und deshalb bei vielen Betrachtungen in grosser Annäherung als unabhängig vom Druck angesehen werden kann.

Feste Phasen können gleichfalls in beliebiger Anzahl nebeneinander bestehen; sie unterscheiden sich von den flüssigen durch den Umstand, dass ihre Zusammensetzung konstant ist. Bezüglich des Druckes gelten die für Flüssigkeiten gemachten Angaben gleichfalls.

[1]) Die Bezeichnungsweise nonvariant, mono-, di- . . . variant ist von E. Trevor vorgeschlagen worden.

Der Begriff der festen Phase, wie er hier definiert ist, fällt n ganz mit dem des festen Körpers zusammen. Denn bei den letzt ist zuweilen wechselnde Zusammensetzung möglich, wie bei den morphen Krystallgemischen und bei den festen Lösungen überha Solche Fälle sind dann zu den flüssigen Phasen zu rechnen. Man kön sogar prinzipiell einwenden, dass alle festen Körper als Lösungsmi für vorhandene Stoffe dienen können, dass somit die Gruppe der fe Phasen streng definitionsgemäss nicht besteht. Man kann dies zuge ohne dass die theoretische Bedeutung dieser Gruppe als des Grenzfa noch die praktische, als eines im Bereich unserer Messhilfsmittel ül aus häufigen Falles dadurch eine Einbusse erlitte.

Die charakteristische Eigentümlichkeit der Gasphase liegt in grossen Veränderlichkeit der Dichte, die sie gestattet, wodurch sie den mannigfaltigsten anderen Phasen zur Koëxistenz anbequemen k Die der festen Phase liegt darin, dass sie durch ihre Unveränderl keit die Konstanz des chemischen Potentials der in ihr enthalte Stoffe in den koëxistierenden Phasen bedingt.

7. **Die möglichen Fälle.** Bezeichnen wir die festen, flüss und gasförmigen Phasen mit e, w und d (Eis, Wasser, Dampf) haben wir folgende Kombinationen für den Fall eines einzigen Sto der somit höchstens drei Phasen bilden kann:

Freiheitsgrad				
Null	e e e	e e w	e w w	w w w
	e e d	e w d	w w d	
Eins	e e	e w	w w	
	e d	w d		
Zwei	e	w	d	

Insgesamt 15 Fälle.

Haben wir zwei Stoffe mit vier Phasen, so giebt es folgende F

Freiheitsgrad					
Null	e e e e	e e e w	e e w w	e w w w	w w
	e e e d	e e w d	e w w d	w w w d	
Eins	e e e	e e w	e w w	w w w	
	e e d	e w d	w w d		
Zwei	e e	e w	w w		
	e d	w d			
Drei	e	w	d		

Insgesamt 24 Fälle.

Vergleicht man diese Tabelle mit der vorigen, so ergiebt sich, dass in ihr nur die erste Gruppe mit der Freiheit Null neu ist. Die Gruppe mit der Freiheit Eins stimmt vollkommen mit der Gruppe Null der vorigen Tabelle, und ebenso stimmen die Gruppen Zwei mit Eins und Drei mit Zwei. Die Zahl der Fälle hat sich somit um die der ersten Gruppe vermehrt. Nun bildet die Anzahl der Fälle in jeder Gruppe die Reihe der unpaaren Zahlen, $7 + 5 + 3 = 15$ in der ersten Tabelle und $9 + 7 + 5 + 3 = 24$ in der zweiten. Man kann also die Zahl der möglichen Fälle für die dritte Tabelle mit drei Bestandteilen gleich $24 + 11 = 35$ vorausbestimmen und erhält die Tabelle aus der vorigen, indem man in dieser die Freiheitsgrade um je Eins erhöht, und die nach einem leicht ersichtlichen Gesetz aus der früheren Nullgruppe zu bildende neue Nullgruppe hinzufügt. In gleicher Weise ergiebt sich die Zahl der Fälle für vier Bestandteile zu 48, für fünf zu 63, für sechs zu 80 u. s. f.

8. **Gleichgewicht erster Ordnung. Eine Gasphase.** Wenn es auch bei den Gleichgewichten zweiter und höherer Ordnung zweckmässiger sein mag, von einem invarianten Gebilde auszugehen, und die mit dem Auftreten der Freiheitsgrade verbundenen Erscheinungen im Anschluss an diese zu erörtern, so wird im Falle der Gleichgewichte erster Ordnung, die aus einem einzigen Stoffe in dessen hylotropen Formen sich entwickeln, der umgekehrte Weg anschaulicher sein. Wir beginnen deshalb mit dem freiesten Fall, dass das ganze Gebilde aus einer einzigen gasförmigen Phase besteht, in welcher sich zwischen den verschiedenen Formen des Stoffes ein Gleichgewicht herstellt.

Die einzige Möglichkeit, die hier vorliegt, ist die isomere Umwandlung eines Gases in ein anderes. Diese isomere Umwandlung kann entweder eine metamere oder polymere sein, d. h. es kann eine Umwandlung ohne Volumänderung eintreten, oder eine solche, bei welcher die Volume der verschiedenen hylotropen Formen in einfachen rationalen Verhältnissen stehen. Beide Fälle werden durch die Formel dargestellt

$$m\,A \rightleftarrows n\,B,$$

wo A den Stoff im anfänglichen Zustande, B ihn nach der Umwandlung darstellt, und m und n die Molekularkoëffizienten sind. Das Zeichen $\rightleftarrows$ soll besagen, dass die Reaktion vor- wie rückwärts stattfinden kann und somit zu einem Gleichgewicht führt.

Das Gesetz, durch welches ein solches Gleichgewicht geregelt wird, lautet, wenn c_1 die wirksame Menge oder, was im vorliegenden Falle der Gase damit identisch ist, die Konzentration des ursprünglichen Stoffes, und c_2 die des entstandenen ist,

$$\frac{c_2^n}{c_1^m} = k,$$

wo k eine Funktion der Temperatur sein kann, aber keine des Druckes oder Volumens ist.

Die Ableitung der Formel kann auf zweierlei Wegen erfolgen: aus der Geschwindigkeitsgleichung vermöge des Massenwirkungsgesetzes, und aus energetischen Betrachtungen. Die erste Ableitung ist unmittelbarer, die zweite allgemeiner. Da sie sich gegenseitig beleuchten, sollen sie beide gegeben werden.

Dass eine Reaktion mit Gegenwirkung zu einem Gleichgewicht führt, ist schon früher betont worden. Haben wir eine solche Reaktion, in welcher sich m Mole des ersten Stoffes in n Mole des zweiten umwandeln, und sind k_1 und k_2 die zugehörigen Geschwindigkeitskoëffizienten, so gilt die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1(a-x)^m - k_2(b-x)^n,$$

und nach Eintritt des Gleichgewichts, wo $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$ geworden ist, wenn wir die zugehörigen Konzentrationen mit c_1 und c_2 bezeichnen,

$$0 = k_1 c_1^m - k_2 c_2^n \quad \text{oder} \quad \frac{c_2^n}{c_1^m} = \frac{k_1}{k_2} = k.$$

Das Verhältnis k der Geschwindigkeitskoëffizienten kann noch von der Temperatur abhängen; von den Werten der Konzentration und somit des Druckes oder Volums ist es definitionsgemäss frei.

Der Inhalt der Gleichung geht dahin, dass nur im Falle $m \gtrless n$ der Druck einen Einfluss auf das Gleichgewicht hat, und zwar in solchem Sinne, dass, wenn $m > n$ ist, also die Reaktion mit Volumverminderung verknüpft ist, bei steigendem Druck sich der zweite Stoff vermehrt und umgekehrt. Man sieht dies am leichtesten, wenn man die Gleichung, indem man $\sqrt[n]{k} = k'$ setzt, in der Gestalt schreibt

$$p_2 = k' p_1^{\frac{m}{n}}.$$

Ist $m = n$, also $\frac{m}{n} = 1$, so ändert sich das Volum bei der Reaktion nicht, und der Druck hat keinen Einfluss auf das Gleichgewicht, indem p_2 und p_1 beständig proportional bleiben. Ist $m > n$, so ist der Exponent von p_1 positiv, d. h. wenn p_2 geändert wird, so muss sich p_1 *weniger* als proportional ändern. Bei Verdoppelung des Druckes p_2

wird beispielsweise der Partialdruck p_1 nur auf das $2^{\frac{n}{m}}$-fache steigen, und es wird hernach relativ mehr des zweiten Stoffes, der unter Volumverminderung aus dem ersten entsteht, vorhanden sein, als vorher. Ebenso wirkt Volumvergrösserung dahin, dass relativ mehr von dem ersten Stoffe sich bildet. Umgekehrt ist es, wenn $m < n$.

Bequemer übersieht man die Beziehungen, wenn man das Verhältnis der beiden Teildrucke $r = \frac{p_2}{p_1}$ bildet, die obige Gleichung einführt und r nach p_1 differenziert. Es ergiebt sich

$$r = \frac{p_2}{p_1} = k' p_1^{\frac{m}{n} - 1},$$

$$\frac{dr}{dp_1} = k' \frac{m - n}{n} p_1^{\frac{m}{n} - 2}.$$

Somit wird für $m = n$ die rechte Seite gleich Null, d. h. das Verhältnis $r = \frac{p_2}{p_1}$ ist unabhängig vom Druck. Für $m > n$ ist $\frac{dr}{dp}$ positiv, d. h. bei zunehmendem Druck wächst das Verhältnis $\frac{p_2}{p_1}$ an, es bildet sich mit anderen Worten der zweite, unter Volumverminderung entstehende Stoff auf Kosten des ersten. Umgekehrt verhält es sich bei der Volumvergrösserung unter Verminderung der Teildrucke.

Wir finden hier ein weiteres Beispiel für die allgemeine Regel, dass bei einer Verschiebung des Gleichgewichts immer die Reaktion eintritt, welche sich dem Zwang, durch den die Verschiebung bewirkt wird, widersetzt. Es ist dies kein besonders herzuleitender Satz, sondern eine unmittelbare Konsequenz der Definition des stabilen Gleichgewichts.

9. Energetische Ableitung der Massenwirkungsformel. Was die energetische Ableitung der gleichen Formel anlangt, so machen wir vom Prinzip der virtuellen Energieänderungen Gebrauch. Wir denken uns das fragliche gasförmige Gebilde im Gleichgewicht und benutzen den Satz, dass bei einer virtuellen Verschiebung des Gleichgewichts die Summe der Energieänderungen Null sein muss, wobei es im Begriffe des Gleichgewichts liegt, dass keine neue Energieform auftreten soll.

Die homogene Gasphase besteht aus den beiden Bestandteilen A und B, deren Partialdrucke p_1 und p_2 sein mögen. Bei einer virtuellen Verschiebung des Gleichgewichts unter Konstanthaltung der Temperatur ändert sich der Partialdruck von A um $m dp_1$ und der von B um $n dp_2$, und zwar haben beide Änderungen entgegengesetztes Zeichen. Die Änderung der Volumenergie oder die äussere Arbeit bei einer unend-

lich kleinen isothermen Druckänderung eines Gases ist $p dv = -v dp = -RT \frac{dp}{p} = -RT\, d \ln p$, und die virtuelle Energieänderung bei der Reaktion beträgt somit insgesamt $RT(n\, d \ln p_2 - m\, d \ln p_2)$, und muss gleich Null sein. Aus

$$RT(n\, d \ln p_2 - m\, d \ln p_1) = 0$$

erhalten wir

$$d \ln \frac{p_2^n}{p_1^m} = 0,$$

und integriert

$$\ln \frac{p_2^n}{p_1^m} = \text{const.} \quad \text{oder} \quad \frac{p_2^n}{p_1^m} = k_1,$$

wo die Konstante k_1 noch eine Temperaturfunktion sein kann.

Um von den Partialdrucken auf die Konzentrationen überzugehen, bedienen wir uns der Definitionen $c_1 = \frac{1-y}{v}$ und $c_2 = \frac{y}{v}$, wo y der in die zweite Form übergegangene Anteil des Stoffes, 1 die Gesamtmenge (1 Mol) und v das Gesamtvolum ist. Andererseits sind die Partialdrucke gleich $p_1 = (1-y)p$ und $p_2 = yp$, wo p der Gesamtdruck ist. Wegen $pv = RT$ haben wir $p_1 = RT \frac{1-y}{v}$ und $p_2 = RT \frac{y}{v}$, und somit $c_1 = \frac{p_1}{RT}$ und $c_2 = \frac{p_2}{RT}$. Wird dies in die Gleichgewichtsgleichung gesetzt, so folgt

$$\frac{c_2^n}{c_1^m} = (RT)^{(m-n)}.\text{const.} \quad \text{oder} \quad \frac{c_2^n}{c_1^m} = k,$$

die frühere Gleichung.

10. **Das Verhältnis beider Ableitungen.** Die Gleichgewichtsformel wird in übereinstimmender Form erhalten, ob man sie aus der Geschwindigkeitsformel, der nur das Massenwirkungsgesetz zu Grunde liegt, ableitet, oder auf energetischem Wege, unter Voraussetzung der beiden Hauptsätze und des Gasgesetzes. Es scheint auf den ersten Blick, dass die erste Ableitung den Vorzug hat, weniger Voraussetzungen zu machen, doch ist dies nur scheinbar. Denn das Gasgesetz ist nur eine Form des Massenwirkungsgesetzes; die Möglichkeit, Konzentration und wirksame Menge proportional zu setzen, wie das im Massenwirkungsgesetz geschieht, liegt nur bei Gasen und verdünnten Lösungen vor, und zwar ungefähr in demselben Umfange, wie die Gültigkeit der Gasgesetze *reicht.*

Ausserdem ist noch ein wesentlicher Unterschied vorhanden. Wenn man das Gesetz der Massenwirkung anwendet, so ist bei der Formulierung der Reaktion keine eindeutige Regel vorhanden, wie man die Molekularkoëffizienten bestimmt. Schreibt man zufällig Äquivalentformeln statt der molekularen, so erhält man andere Koëffizienten, und die Exponenten m und n der Gleichung werden andere. Die Regel, dass man eben Molekeln und nicht Äquivalente schreiben soll, ist offenbar willkürlich, da sie bestenfalls auf kinetische Hypothesen über die „Häufigkeit der Zusammenstösse" begründet werden kann, und man ist auf den unmittelbaren Versuch angewiesen, um die richtigen Exponenten ausfindig zu machen.

Dagegen ergiebt die energetische Ableitung unmittelbar die Notwendigkeit der molekularen Formulierung. Hier liegt keineswegs die Avogadrosche Hypothese zu Grunde, sondern es sind rein erfahrungsmässig die zu vergleichenden Mengen so gewählt, dass ihre Gaskonstante R den gleichen Wert annimmt. Davon hängt der Wert der isothermen Arbeit RT.d ln p ab, und ob man in solchen Mengen, welche gleiches R ergeben, eine gleiche Anzahl Molekeln annimmt, oder gar keine, ist für die Ableitung der Formel ohne Belang. Thatsächlich geht demnach die energetische Ableitung tiefer in die Sache ein und führt daher zu bestimmteren Ergebnissen. Dass sie dabei auch auf die Vorstellung des dynamischen Gleichgewichts infolge der entgegengesetzten gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten verzichtet, mag erwähnt werden. Die Angemessenheit dieser Vorstellung steht allerdings ausser Frage, doch darf es immerhin als ein Vorzug der zweiten Ableitung angesehen werden, dass auch diese Voraussetzung entbehrt werden kann.

Der wesentlichste Vorzug der energetischen Betrachtung ist indessen, dass sie auch über eine Frage Auskunft giebt, welche dem Massenwirkungsgesetze zur Zeit ganz unzugänglich ist: die Frage nach dem Einflusse der Temperatur auf das Gleichgewicht. Es ist bereits in dem vorigen Kapitel darauf hingewiesen worden, dass die einzige theoretische Auskunft bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Anwendung der energetisch abgeleiteten Beziehung zwischen Temperatur und Gleichgewicht sich ergiebt; somit kann natürlich von einer umgekehrten Ableitung nicht die Rede sein. In der obenstehenden Entwicklung des Gleichgewichtsgesetzes ist die virtuelle Änderung nur im Sinne der Druckänderung vorgenommen worden; das Ergebnis sagt daher nur etwas über den Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht aus. Der Einfluss der Temperatur wird sich erst ergeben, wenn wir den Zustand auch nach dieser Richtung virtuell ändern.

11. **Beziehung zwischen dem Gleichgewicht und dem Gesamtdruck.** Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht ergiebt sich aus der Isothermengleichung

$$\frac{q^n}{p^m} = k_1,$$

wenn man den Gesamtdruck P als Summe der Teildrucke $p + q$ darstellt. Ist der Anteil der Gesamtmenge des Stoffes, der in die zweite Form übergegangen ist, gleich y, so ist der unverändert gebliebene Teil $1 - y$, und die Teildrucke werden $p = (1 - y)P$ und $q = yP$. Daraus folgt

$$\frac{y^n}{(1-y)^m} = k_1 P^{m-n},$$

woraus sich die Beziehung zwischen dem Gesamtdrucke P und dem Zersetzungsgrade y ergiebt.

Man sieht aus der Formel, dass, wenn $m > n$ ist, beide Seiten der Gleichung bei wachsendem Gesamtdruck P unbegrenzt zunehmen; somit muss sich $1 - y$ gleichzeitig der Null nähern und y der Eins. Das heisst, der Stoff mit dem kleineren Faktor n in der Molekulargleichung wird auf Kosten des andern gebildet werden, wenn der Druck gesteigert wird. Da der Stoff mit dem kleineren Faktor der mit der grösseren Dichte ist, so findet man den Satz wieder, dass durch Druckzunahme die Reaktion befördert wird, welche Volumabnahme ergiebt. Umgekehrt verhält es sich bei der Verminderung des Druckes P. Ist $m = n$, so verschwindet P aus der Gleichung, und der Druck hat keinen Einfluss auf das Gleichgewicht.

Um von den vorkommenden Beziehungen eine anschauliche Vorstellung zu geben, habe ich nachstehend für die wichtigsten Fälle $m = 2$, $n = 1$; $m = 3$, $n = 1$; $m = 4$, $n = 1$ den Verlauf der Dissociationsisotherme gezeichnet, indem die Konstante k_1 gleich Eins gesetzt wurde. Um die Zeichnung für jeden beliebigen Wert der Konstanten anwendbar zu machen, hat man nur die Druckeinheit entsprechend zu wählen. Eine grosse Konstante k_1 bedeutet, dass die Änderung des Gleichgewichtszustandes wesentlich im Gebiete der kleinen Drucke erfolgt, und umgekehrt.

Wie man sieht, verhalten sich die verschiedenen Kurven alle übereinstimmend. Mit steigendem Druck nimmt das Verhältnis des dichteren Bestandteils zunächst am schnellsten, dann immer langsamer zu, und zwar ist der Druckeinfluss um so grösser, je mehr die beiden Koëffizienten verschieden sind, und umgekehrt.

Dem entsprechend verlaufen die Kurven um so flacher, je grösser das Verhältnis m:n wird; umgekehrt hat die Kurve in der Nähe von y = 0·5 eine um so schärfere Biegung, je näher das Verhältnis m:n der Eins kommt. Für den Grenzfall m = n geht die Kurve in ein Gebilde über, das sich aus zwei rechtwinklig zueinander stehenden

Fig. 7.

Geraden zusammensetzt, indem die Kurve von y = 0·0 bis y = 0·5 in der Abscissenaxe von dort als senkrechte Ordinate verlaufen würde. Dies bedeutet sachgemäss, dass im Falle der Reaktion ohne Volumänderung der Druck keinen Einfluss auf das Gleichgewicht hat. Dass die Kurve in der Ordinate y = 0·5 liegt, hat natürlich seinen Grund in der willkürlichen Annahme $k_1 = 1$.

12. **Das Temperaturgesetz.** Um das Temperaturgesetz dieses Gleichgewichtes kennen zu lernen, denken wir uns mit dem Gebilde einen Kreisprozess innerhalb der Isothermen für $T-dT$ ausgeführt. Dann besteht die Gleichung (II, 1, 482)

$$\frac{dT}{T}=\frac{dQ}{Q},$$

wo dQ der in Volumenergie umgesetzte Anteil der beim Vorgang bethätigten Wärmemenge ist.

Wir nehmen eine grosse Menge des Gemisches und ändern bei konstantem Druck das Volum so, dass $m\,dx$ Teile der ersten Form verschwinden und $n\,dx$ der zweiten entstehen. Dadurch geht der Partialdruck der ersten um $m\,dp_1$ herunter und der des zweiten um $n\,dp_2$ herauf. Nun ist die Volumenergie, die ein Gas bei der isothermen Änderung des Druckes um dp aufnimmt, für ein Mol gleich $RT\,d\ln p$; daraus folgt

$$\frac{dT}{T}=\frac{RT(n\,d\ln p_2-m\,d\ln p_1)}{Q}=\frac{RT}{Q}\,d\ln\frac{p_2^n}{p_1^m},$$

oder

$$\frac{d\ln\frac{p_2^n}{p_1^m}}{dT}=\frac{Q}{RT^2},$$

welches die gesuchte Gleichung ist. In dieser sind Q und R auf gleiche Gasmengen, also unserem Gebrauch gemäss auf ein Mol zu beziehen, und Q stellt die gesamte Wärmemenge dar, welche das Gas aufnimmt, wenn sich bei konstanter Temperatur und konstantem Druck m Mol des ersten Gases in n Mol des zweiten verwandeln; Q ist also die Wärmetönung für die umgekehrte Reaktion bei konstantem Druck.

Um den Gleichgewichtskoëffizienten k in die Gleichung einzuführen, substituieren wir dessen Wert aus der Gleichung:

$$k=\frac{c_2^n}{c_1^m}=\frac{p_2^n}{p_1^m}\cdot(RT)^{(m-n)}.$$

Wir erhalten zunächst durch Logarithmieren und Differenzieren

$$d\ln k=d\ln\frac{p_2^n}{p_1^m}+\frac{(m-n)}{T}\cdot dT,$$

und damit

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{Q}{RT^2}+\frac{m-n}{T}=\frac{Q-(n-m)RT}{RT^2}.$$

Der Ausdruck $(n-m)RT$ hat eine einfache Bedeutung: da beim rschwinden eines Mols Gas die Volumenergie um $pv = RT$ zunimmt, stellt $(n-m)RT$ die beim Verschwinden von n Mol des zweiten und im Entstehen von m Mol des ersten Gases aufgenommene Energie dar. mit ist $Q-(n-m)RT = q$ die Wärmemenge, die bei dem betrachten Vorgang aufgenommen wird, wenn dabei keine Volumänderung attfindet, oder die Wärmetönung der Uwandlung des zweiten ases in das erste bei konstantem Volum, und wir können die leichung einfacher schreiben

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Diese Gleichung ist zuerst allgemein von van't Hoff[1]) aufgestellt orden, wenn sich auch die entsprechende Betrachtungsweise, welche m Temperaturkoëffizienten des Gleichgewichts bei Gasen führt, schon über bei Guldberg und Gibbs angewendet findet. Sie besagt folgendes.

Die Verschiebung des Gleichgewichts nach der Temperatur erfolgt roportional der Reaktionswärme bei konstantem Volum und hat das eiche Zeichen wie diese. Wird bei der Reaktion Wärme aufgenommen (q = positiv), so nimmt auch der Gleichgewichtskoëffizient zu, d. h. die eaktion schreitet mit steigender Temperatur vor, und umgekehrt. Es ird also mit steigender Temperatur die Reaktion begünstigt, welche Wärme verbraucht, d. h. sich der Temperatursteigerung widersetzt: ein nues Beispiel für einen mehrfach ausgesprochenen Satz.

Ist q Null, so wird $\ln k$ und damit k unabhängig von der Temratur: das Gleichgewicht verschiebt sich nicht, wenn man die Temeratur ändert.

Wird T sehr gross, so konvergiert $\frac{d \ln k}{dT}$ gleichfalls gegen Null: ei hoher Temperatur wird das Gleichgewicht unabhängig von der emperatur. Es folgt nicht notwendig, dass etwa $k = \infty$ wird, oder ie mit Wärmeverbrauch verbundene Reaktion vollständig wird, wie as häufig angenommen wird.

Die Gleichung ist hier für den Fall der Umsetzung eines Gases ı ein anderes, gleichzusammengesetztes entwickelt worden. Doch ist iese Voraussetzung nicht wesentlich, und die Entwicklung ändert sich icht, wenn auch die m Molekeln des ersten Gases und die n Molekeln s zweiten verschiedene Zusammensetzung haben. Ebenso ist es ohne elang, wenn sich nichtflüchtige Stoffe an dem Vorgange beteiligen:

---

[1]) Kgl. Svenska Vet.-Ak. *Handl. 21, Nr. 17. 1885.*

endlich lässt sich die Gleichung ohne weiteres auf den Fall, mehrere Gase entstehen und verschwinden, erweitern. Sie geht in ihrer ersten Form in den Ausdruck über

$$\frac{d}{dT} \ln \frac{q_1^{n_1}.q_2^{n_2}.q_3^{n_3}\dots}{p_1^{m_1}.p_2^{m_2}.p_3^{m_3}\dots} = \frac{Q}{RT^2},$$

wo $p_1, p_2, p_3 \dots$ die Teildrucke der verschwindenden, $q_1, q_2,$ die entstehenden Gase, und $m_1, m_2, m_3 \dots$, bez. $n_1, n_2, n_3 \dots$ entsprechenden Molekularkoëffizienten sind. Geht man von den drucken auf die Konzentrationen über, so erhält man wieder die fache, und somit ganz allgemeine Form

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Auf diese letzteren Bemerkungen wird später Bezug genommen w

13. **Die Integralformel.** Die Integration der Gleichung l $\int \frac{q}{RT^2} dT$ lässt sich nicht allgemein ausführen, da man q nic unabhängig von der Temperatur ansehen darf. Thut man die Behufe der ersten Annäherung, so folgt

$$\ln k = -\frac{q}{RT} + C \quad \text{oder} \quad k = Ce^{-\frac{q}{RT}},$$

wo C die Integrationskonstante ist.

Sodann kann man die Reaktionswärme in der Gestalt $q = q_0$ setzen, welche folgende Bedeutung hat. Ist die gesamte Wärmeka der Ausgangsstoffe c_a verschieden von der der Produkte c_e, so die Wärmetönung von der Temperatur abhängig, indem sie sic jeden Grad um $c_a - c_e$, für den Temperaturunterschied also um (c vermehrt (II, 1, 79) und erhält die Form $q_0 + \beta T$, wie angeno Das Integral ist

$$\ln k = -\frac{q_0}{RT} + \frac{\beta}{R} \ln T + C,$$

oder

$$k = C.e^{-\frac{q_0}{RT}}.T^{\frac{\beta}{R}}.$$

Von diesen Formeln ist bisher meist die erste geprüft worden, u oft eine genügende Annäherung innerhalb nicht allzuweiter Tempe grenzen gegeben.

Aus der ersten Integralformel ergiebt sich, dass für $T = c$ Gleichgewichtskoëffizient $k = C$ wird, also einen endlichen Wert l Die zweite dagegen ergiebt $k = \infty$ für $T = \infty$. Man darf wed

ersten schliessen, dass bei unbegrenzt hoher Temperatur die Zer-
ung endlich bleibt, wie dies von einigen Autoren geschehen ist,
ch aus der zweiten, dass sie vollständig wird, was dem Werte $k = \infty$
sprechen würde; sondern es bleibt nur übrig, hervorzuheben, dass,
lange wir über das Verhalten der Reaktionswärme bei sehr hohen
mperaturen nichts wissen, jeder derartige Schluss die Grenzen der
fahrung überschreitet und nur den Wert einer mehr oder weniger
gründeten Vermutung hat.

Auf eine Anwendung von Belang, welche von der ersten Integral-
mel von van't Hoff[1]) und Boltzmann[2]) gemacht worden ist, soll
och hingewiesen werden. Bestimmt man k für zwei nicht zu weit
seinander liegende Temperaturen, innerhalb deren man $q = \text{const.}$
raussetzen kann, so folgt aus

$$\ln k_1 = -\frac{q}{RT_1} + C \quad \text{und} \quad \ln k_2 = -\frac{q}{RT_2} + C$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{oder} \quad q = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Hiernach ergiebt sich die Möglichkeit, aus der Verschiebung des Gleichgewichtskoëffizienten mit der Temperatur einen Schluss auf die Reaktionswärme zu ziehen. Dieses Verfahren ist insbesondere bei hohen Temperaturen wertvoll, weil kalorimetrische Versuche unter solchen Umständen meist weit schwieriger auszuführen sind, als Bestimmungen des Gleichgewichtszustandes. An späteren Stellen soll gelegentlich der Einzeluntersuchungen auf die verschiedenen Anwendungen der Formel hingewiesen werden.

14. **Graphische Darstellung des Temperatureinflusses.** Um ferner ein Bild von der Veränderung des Gleichgewichtszustandes mit der Temperatur zu erhalten, benutzen wir die vollständigere Formel

$$\ln k = -\frac{q_0}{RT} + \frac{\beta}{R} \ln T + C,$$

welche wir, da es auf die Einheiten nicht ankommt, vereinfachen auf

$$\log k = -\frac{L}{T} + \log T.$$

Wird $L = 10$ gesetzt, so erhalten wir ein Bild, welches vorhandenen Beobachtungen entspricht. Die Rechnung wurde ausgeführt, indem

---

[1]) Études 127.

[2]) Wied. Ann. 22, 68. 1884.

Werte von 1, 2.... für T gesetzt, daraus log k berechnet, und aus
so gefundenen Werte von k der Zersetzungsgrad y mittels der K
Fig. 8 abgelesen wurde. Hierbei wurde der Fall m:n = 2:1
nommen, da dieser der einzige bisher beobachtete ist. Ausse
wurden die Fälle L = 5 und L = 20 berechnet und eingetragen.
Kurven gelten für konstanten Druck und nähern sich deshalb bei
gender Temperatur dem Werte y = 1.

Das Charakteristische dieser Erscheinungen, dass die Zerset
für eine Reihe anfänglicher Werte von T sehr klein ist und dann
plötzlich in das Gebiet der Messbarkeit übertritt, tritt sehr de
zu Tage. Dieser Teil der Erscheinung hängt wesentlich vom Wer

Fig. 8.

ab; je grösser L ist, um so länger behält log k sehr kleine Werte.
heisst: die Dissociation tritt caeteris paribus bei um so höheren Tem
turen auf, je grösser die Dissociationswärme ist. Die Erfahrung bes
im allgemeinen diesen Schluss, doch kann die Formel eine Integrat
konstante neben $-\frac{L}{T}$ enthalten, durch welche mehr oder wenige
deutende Abweichungen von dieser einfachen Beziehung verursacht we

15. **Der Temperaturkoëffizient der Reaktionsgeschwindigkeit**
ist hier der Ort, auf die Anwendung der Gleichung für die Beurte
des Einflusses der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit h
deuten. An früherer Stelle ist darauf verwiesen worden, dass
Gleichgewichtsformel einen derartigen Anhalt giebt, und dieser ist
folgende.

Da ein chemisches Gleichgewicht als das Ergebnis entgegengesetzt gleicher Reaktionsgeschwindigkeiten aufgefasst werden kann, so kann in der Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

der Gleichgewichtskoëffizient k durch das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskoëffizienten k_1 und k_2 ersetzt werden, so dass man hat $k = k_1/k_2$ und

$$\frac{d(\ln k_1 - \ln k_2)}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

Nun lässt sich allerdings aus einer solchen Gleichung nichts mehr über die Form der Temperaturfunktion für $\ln k_1$ und $\ln k_2$ schliessen, als dass die vorhandenen Glieder für beide Koëffizienten soweit gleich sind, um sich bis auf den Wert $\frac{q}{RT^2}$ gegenseitig aufzuheben. Doch lässt sich immerhin vermuten, dass diese sich aufhebenden Glieder einfacher Beschaffenheit sind, und als erste Möglichkeit stellt sich die dar, dass sie sich auf je eine gleiche Konstante reduzieren. Nennen wir diese B_1, und A den Koëffizienten von $\frac{1}{T^2}$ $\left(\text{so dass } A_1 - A_2 = \frac{q}{R}\right)$, so folgt die von van't Hoff vorgeschlagene Formel

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{T^2} + B_1 \quad \text{oder} \quad \ln k_1 = -\frac{A_1}{T} + B_1 T + C_1,$$

von deren Prüfung und Anwendung bereits die Rede gewesen ist.

16. **Beispiele. Der erste Fall.** Nach dieser allgemeinen Übersicht sollen die in der Litteratur vorhandenen Beispiele von Gleichgewichtszuständen erster Art hier im einzelnen erörtert werden.

Ein Vorgang, bei welchem sich ein Gas ohne Volumänderung in ein anderes verwandelt, ist experimentell nicht erforscht. Unmöglich erscheint ein solcher Fall durchaus nicht, insbesondere ist eine grössere Anzahl organischer Verbindungen bekannt, welche sich ineinander umwandeln und flüchtig sind. So verwandelt sich z. B. möglichst reine Isocrotonsäure bei der Destillation teilweise in Crotonsäure, destilliert aber zum grösseren Teile unverändert über; andererseits kann man Crotonsäure destillieren, ohne sie zu verändern[1]). Daraus geht hervor, dass die

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass sich der destillierten Crotonsäure etwas Isocrotonsäure beimischen wird, da der im Gleichgewicht befindliche Dampf beide [illegible]der enthalten muss. Dass man solche bisher nicht beobachtet [illegible]n, dass das Gleichgewicht offenbar bei stark überwiegender [illegible]ampfes liegt und dass die Bildungsgeschwindigkeit des [illegible] klein ist.

beiden Säuren im Dampfzustande ihre Eigentümlichkeit bewahren, und da ihre Molekulargrösse und Dampfdichte gleich ist, so haben wir hier den Fall, dass ein gasförmiger Stoff in zwei Formen möglich ist, die nicht nur isomer, sondern auch hylotrop sind, d. h. die nicht nur gleiche Zusammensetzung haben, sondern auch sich gegenseitig umwandeln lassen.

Gleiches gilt für eine Anzahl anderer Stoffe, die sich ineinander umwandeln, wie Brenzterebinsäure und Isocaprolacton u. a. In keinem dieser Fälle ist indessen bisher eine auf die möglichen Gleichgewichtsverhältnisse im gasförmigen Zustande gerichtete Untersuchung angestellt worden.

Das theoretisch vorauszusehende Verhalten wäre hier nach dem Gesagten, dass sich nach längerem Verweilen bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Drucke ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen herstellen müsste, welches unabhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung und unabhängig vom Volum wäre. Dagegen ist eine Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten, und zwar gemäss der allgemeinen Regel in solchem Sinne, dass mit steigender Temperatur sich das Gleichgewicht so verschiebt, dass der zugehörige Vorgang Wärme verbraucht.

17. **Der zweite Fall.** Etwas mannigfaltigere Verhältnisse treten ein, wenn man die Exponenten m und n verschieden macht, d. h. wenn die hylotropen Formen verschiedene Dampfdichte oder Molekulargrösse haben. Hier treffen wir auf den Fall, der das zuerst und bisher auch am besten untersuchte Beispiel eines homogenen Gleichgewichts im Gaszustande darstellt, die Reaktion $2NO^2 = N^2O^4$. Bezieht sich p auf die erste, q auf die zweite Form, so hat die Gleichgewichtsgleichung die Gestalt $kp^2 = rq$, oder wenn wir die beiden Geschwindigkeitskoëffizienten vereinigen und als Funktionen der Temperatur bezeichnen, $p^2/q = f(t)$.

Hier ist das Gleichgewicht vom Drucke abhängig (wie im allgemeinen auch von der Temperatur), da der Formel gemäss sich das Volum bei der Umwandlung auf seinen halben Wert vermindert.

Zur Kenntnis der Grössen p und q gelangt man durch die Messung der bei einem gemessenen Drucke vorhandenen Gasdichte. Sehen wir zunächst von den Abweichungen der beteiligten Gase von den Gasgesetzen ab, so ist die Dichte der Form NO^2 die Hälfte von der der Form N^2O^4; bezeichnet man die erste mit d, so ist die zweite 2d. Die Dichte eines bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Drucke beobachteten Gemisches sei D. Nennen wir den in die zweite Form *übergegangenen* Bruchteil der ursprünglichen Menge y, so können wir

s Gemisch als aus entsprechenden Volumen der beiden Bestandteile
i dem gemeinsamen Gesamtdrucke bestehend ansehen. Da die Volume
n Dichten umgekehrt proportional sind, so folgt die Gleichung

$$\frac{1}{D} = \frac{1-y}{d} + \frac{y}{2d},$$

oraus
$$y = \frac{2(D-d)}{D} \quad \text{und} \quad 1-y = \frac{2d-D}{D}.$$

Die wirksamen Mengen p und q der Gleichgewichtsformel sind $\frac{1-y}{V}$ und $\frac{y}{V}$, wo V das Volum der Mengeneinheit (ein Mol) des Gemisches ist. Ersetzt man V durch den umgekehrt proportionalen Druck P, um experimentell gemessene Werte in der Formel zu haben, so ist $p = (1-y)P$ und $q = yP$, und beim Einführen in die Gleichgewichtsgleichung kommt

$$\frac{(1-y)^2 P^2}{yP} = f(t),$$

oder wenn man y durch die Dichten ausdrückt,

$$\frac{(2d-D)^2 P}{2D(D-d)} = f(t).$$

Die Gleichung stellt allgemein für die Umwandlung eines Gases in ein anderes von doppelter Dichte die Beziehung zwischen dem Drucke P und der Dichte D des Gemisches dar. Sie ist in Bezug auf d und D vom Grade Null; es ist also gleichgültig, in welcher Einheit man diese ausdrückt. Wird der Druck P in einer beliebigen Einheit gemessen, so bedingt dies einen entsprechenden Faktor zur Grösse f(t); will man ein rationelles Mass für ihn, so wäre gemäss der oben benutzten Beziehung $\frac{1}{V} = P$ der Druck Eins der, welcher unter Voraussetzung der Gasgesetze ein Mol eines Gases auf das Volum Eins (1 ccm) bringt; diese Druckeinheit wäre (vgl. I, 165[1]) gleich $22376(1+\alpha t)$ Atmosphären. Soll der Druck in Atmosphären gerechnet werden, so ist $p = \frac{P}{22376(1+\alpha t)}$ zu setzen.

[1]) An der angeführten Stelle (Lehrb. I, 165, Zeile 9 v. o.) befindet sich ein Druckfehler; es muss heissen:

das Molekularvolum $22376\frac{76(1+\alpha t)}{p}$.

18. **Stickstoffhyperoxyd.** Eine Prüfung der Formel ist z[illegible] Stickstoffhyperoxyd vorgenommen worden. Ausser älteren V[illegible] von Playfair und Wanklin[1]), Troost[2]), Naumann[3]), Guldberg und [illegible] liegen neuere, sehr genaue von E. und L. Natanson[5]) vor, w[illegible] Abhängigkeit der Dissociation dieses Stoffes sowohl vom D[illegible] von der Temperatur erkennen lassen. Da die Autoren nur di[illegible] zweiten Mitteilung gegebenen Messungen als definitiv ansehen, [illegible] ich nur diese; über die etwas komplizierte, aber einwurfsfreie [illegible] ist die Abhandlung nachzusehen.

Die nachstehenden Tabellen geben die bei konstanter Te[illegible] und wechselndem Drucke beobachteten Dichten, die Dissoci[illegible] isothermen.

Temp. = 0°

p	D	D ber.	Diff.	1-
3·796	2·483	2·545	— 0·062	0·[illegible]
8·657	2·674	2·720	— 0·046	0·[illegible]
17·248	2·820	2·837	— 0·017	0·[illegible]
25·066	2·903	2·892	+ 0·011	0·[illegible]

Temp. = 21·00°

p	D	D ber.	Diff.	1-
49·160	2·684	2·664	+ 0·020	0·[illegible]
51·696	2·702	2·676	+ 0·026	0·[illegible]
55·650	2·712	2·681	+ 0·021	0·[illegible]
63·917	2·746	2·717	+ 0·029	0·[illegible]

Temp. = 49·70°

p	D	D ber.	Diff.	1-
2·680	1·663	1·655	+ 0·008	0·[illegible]
9·375	1·788	1·782	+ 0·006	0·[illegible]
18·269	1·894	1·901	— 0·007	0·[illegible]
26·137	1·963	1·977	— 0·014	0·[illegible]
49·774	2·144	2·143	+ 0·001	0·[illegible]

Temp. = 73·70°

p	D	D ber.	Diff.	1-
4·965	1·632	1·616	+ 0·016	0·[illegible]
6·475	1·643	1·625	+ 0·018	0·[illegible]
6·772	1·632	1·626	+ 0·006	0·[illegible]
10·747	1·660	1·646	+ 0·014	0·[illegible]
16·459	1·679	1·672	+ 0·007	0·[illegible]
30·204	1·740	1·729	+ 0·011	0·[illegible]
50·414	1·813	1·801	+ 0·012	0·[illegible]
63·327	1·853	1·840	+ 0·013	0·[illegible]

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinb. 4, 395. 1862. [2]) C. r. 86, 1395. 18[illegible]
[3]) Ber. 11, 2045. 1878. [4]) J. pr. Ch. (2) 19, 69. 1879.
[5]) Wied. Ann. 24, 454. 1885 und 27, 606. [illegible]

Temp. = 99·80°

p	D	D ber.	Diff.	1 — y
1·173	1·603	1·592	+ 0·011	0·997
2·322	1·602	1·594	+ 0·008	0·998
3·480	1·611	1·595	+ 0·006	0·986
5·735	1·608	1·597	+ 0·011	0·990
7·957	1·618	1·600	+ 0·018	0·978
8·967	1·611	1·602	+ 0·009	0·988
10·865	1·614	1·604	+ 0·010	0·984
11·658	1·612	1·605	+ 0·007	0·986
14·229	1·614	1·608	+ 0·006	0·984
20·224	1·626	1·616	+ 0·010	0·969
37·127	1·647	1·636	+ 0·011	0·944
52·098	1·665	1·652	+ 0·013	0·923
62·531	1·682	1·668	— 0·016	0·904
67·538	1·682	1·669	— 0·013	0·904
73·251	1·693	1·676	— 0·017	0·892

Temp. = 129·90°

p	D	D ber.	Diff.	1 — y
3·599	1·599	1·592	+ 0·007	0·999
6·694	1·600	1·592	+ 0·008	0·999
7·873	1·599	1·593	+ 0·006	0·999
10·477	1·598	1·594	+ 0·004	0·099
15·246	1·595	1·595	± 0·000	1·000
16·971	1·600	1·596	+ 0·004	0·999
24·786	1·601	1·598	+ 0·003	0·998
29·795	1·597	1·599	+ 0·002	1·000
55·079	1·608	1·607	+ 0·001	0·992

Temp. = 151·40°

p	D	D ber.	Diff.	1 — y
11·798	1·591	1·592	— 0·001	1·000
47·541	1·588	1·596	— 0·008	0·999
66·622	1·593	1·598	— 0·005	1·000

Wie man aus den Werten der Differenzen ersieht, wird im allgemeinen die Theorie sehr gut von der Erfahrung bestätigt, indem die Unterschiede selten mehr als ein Prozent betragen. Indessen fällt die Regelmässigkeit im Zeichen der vorhandenen Abweichungen auf, und beansprucht ein näheres Eingehen.

Die unter „berechnet" angegebenen Werte der Dichte sind erhalten worden, indem die Werte der Konstanten der Formel auf S. 319 nach Rechnungen von Gibbs, über welche weiter unten berichtet werden wird, angenommen wurden; für d wurde der aus dem Molekulargewicht berechnete Wert d = 1·5900 gesetzt. Die Autoren zeigen nun, dass, wenn man die Beziehung zwischen Druck und Dichte graphisch aufträgt, die Isothermen für den Druck Null, wo die Zersetzung theoretisch vollständig ist, nicht auf den Wert D = *1·5900 führen, sondern* auf folgende Grenzwerte:

Temp.	lim. D	k
73·7°	1·602	45·4
99·8	1·601	1937
129·9	1·597	13128
157·4	1·590	88261

Gleichzeitig sind die Werte der Konstanten angegeben. Mit diesen Grössen lässt sich die theoretische Formel völlig den Beobachtungen anpassen.

Die Autoren zögern, den so erhaltenen Werten von lim. D, welcher die Dichte des vollständig dissociierten Hyperoxyds darstellt, eine physikalische Bedeutung zuzuschreiben, doch, wie mir scheint, mit Unrecht. Der Gang dieser Werte zeigt sich sehr ähnlich dem, welchen die Dichte des Chlor- oder Bromgases bei steigender Temperatur einhält (I, 163 und 164), so dass ein gleiches Verhalten des Gases NO^2 keineswegs unwahrscheinlich ist.

Die den verschiedenen Temperaturen angehörigen Dichten zeigen in deutlichster Weise den Einfluss der Temperatur auf die Dissociation. Ich habe, um dies noch anschaulicher zu machen, die Dissociationsgrade $1-y=\frac{2d-D}{D}$ hinzugefügt; wie man sieht, sind bei 100° erst zwei Proz. N^2O^4 vorhanden, wenn der Druck 12 cm übersteigt, und bei 130° und 151° ist die Verbindung so gut wie vollständig dissociiert.

19. **Der Temperatureinfluss.** Für den Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Stickstoffhyperoxyds hat W. Gibbs[1]) nach den Messungen von Deville und Troost[2]) die nachstehende Formel entwickelt (vgl. S. 139 u. 140):

$$\log \frac{(3{\cdot}178-D)^2.P}{2(D-1{\cdot}589)} = 9{\cdot}47056 - \frac{3118{\cdot}6}{T}.$$

Hierin ist D die beobachtete, auf Luft bezogene Dichte, 1·589 und 3·178 deren Grenzwerte. Der Druck P ist in Atmosphären gemessen und ist bei den Versuchen von Deville und Troost stets gleich Eins, die Logarithmen sind Briggsche. Daraus ergiebt sich

$$D = 3{\cdot}178 + \theta - \sqrt{\theta(3{\cdot}178+\theta)},$$

worin

$$\log \theta = 9{\cdot}47056 - \frac{3118{\cdot}6}{T} - \log P$$

ist. Die Tabelle, welche den Vergleich zwischen Messung und Rechnung giebt, ist bereits (S. 140) mitgeteilt worden.

---

[1]) Thermodyn. Studien. S. 209.

[2]) *C. r.* ***64***, *273. 1867.*

E. und L. Natanson fanden bei ihren Versuchen, wie erwähnt, die Notwendigkeit, statt der theoretischen Dichten empirische einzuführen. Die mit diesen erhaltenen Werte [1]) des Koëffizienten A in der Gleichung

$$\frac{(2d-D)^2}{2(D-d)} \cdot P = A$$

lassen sich durch die einfache Gleichung $A = M e^{-\frac{\alpha}{\tau}}$ von Gibbs nicht darstellen, ebensowenig durch eine von Boltzmann vorgeschlagene $A = M e^{-\frac{\alpha}{\tau}} . T$. Für eine Prüfung des vollständigeren Ausdruckes $A = M e^{-\frac{\alpha}{\tau}} . T^{\beta}$ reichten die Beobachtungen nicht. Die A-Werte waren:

Temp.	Beob.	Ber. nach Gibbs	Ber. nach Boltzmann
73·7°	4542	4542	—
99·8	19369	19369	33979
129·9	131284	81658	251190
151·4	882614	201419	—

Die Abweichungen der A-Werte bei höberen Temperaturen erscheinen enorm, entsprechen aber nur geringen Unterschieden der beobachteten Dichten.

20. **Guldberg und Waages Berechnung.** Im Jahre 1879 haben Guldberg und Waage unter Anwendung auf den gleichen Fall eine Theorie der Dissociation gegeben, welche in ihren Ergebnissen allerdings mit den Erfahrungen in Übereinstimmung gebracht ist, deren Prämissen [2]) aber unzulässig sind. Die Autoren finden zunächst, dass, wenn ein Gas in mehrere andere, z. B. drei zerfällt, die Geschwindigkeit der Rückbildung gegeben ist durch $k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma}$, wo p, q und r die Mengen der drei entstandenen Gase und α, β, γ die Zahl der Molekeln der Komponenten sind, welche zu einer Molekel der ursprünglichen Verbindung zusammentreten. Sie fahren dann folgendermassen fort:

„Fassen wir zunächst einen speziellen Fall ins Auge, indem wir annehmen, dass nur eben gerade vollständige Dissociation eingetreten ist, wie sich dies für die verschiedenen Temperaturen durch Anwendung eines genügend niedrigen Druckes erreichen lässt. In diesem Falle ist es gleichgültig, ob die ursprüngliche Verbindung fest oder gasförmig ist, und die Gleichung $p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = f(t)$ kann also auch hier in Anwen-

---

[1]) Wied. Ann. 27, 617. 1886.

[2]) Dieselben sind schon von G. Lemoine (Encycl. chim. I, 2, 309. Paris 1892), doch ohne nähere *Begründung, beanstandet worden.*

dung gebracht werden. Um den Gleichgewichtszustand in diesem Falle, wo also vollständige Dissociation eingetreten ist, uns genügend erklären zu können, werden wir uns nun vorstellen müssen, dass in jeder Zeiteinheit sich immer eine gewisse Menge der Verbindung aus den Bestandteilen bildet, die sich aber sofort, und in derselben Zeit, aufs neue wieder durch Dissociation in ihre Bestandteile auflöst. Diese Menge können wir also als eine Funktion der Temperatur ansehen, und bezeichnen wir dieselbe durch F(t), so kann die Gleichung geschrieben werden

$$k\,p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k' F(t).$$

Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, wo sich neben den Mengen p, q und r der dissociierten Bestandteile noch die Menge P der ursprünglichen Verbindung vorfindet, so wird, dem entsprechend, die aktive Masse der ursprünglichen Verbindung im Gleichgewichtszustande gleich $P + F(t)$ zu setzen sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation vor sich geht, wird demgemäss durch $k'\big(P + F(t)\big)$ auszudrücken sein, und die Gleichgewichtsgleichung lautet somit $k\,p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma} = k'\big(P + F(t)\big)$."

Das Unhaltbare in dieser Ableitung ist offenbar die Grösse F(t). Ist vorausgesetzt, dass die Dissociation vollständig sei, so kann der von den Autoren angenommene Prozess der Bildung einer gewissen Menge der Verbindung, die sich „sofort" wieder zersetzt, gar nicht stattfinden, da die Geschwindigkeit der Bildung und Zersetzung nicht voneinander unabhängig sind. Wenn also F(t) eine Bedeutung hat, so ist es die einer unendlich kleinen Grösse, und als solche muss sie in der Schlussgleichung neben P verschwinden.

Dasselbe ergiebt sich aus der Form der Gleichung, zu welcher die Autoren bei der Anwendung auf Stickstoffhyperoxyd gelangen. Ist π der Partialdruck der unzersetzten, π' der der zersetzten Verbindung, so finden sie $\pi'^2 = \psi(\pi + l)$, wo ψ und l von der Temperatur, nicht aber vom Druck abhängen. Setzt man hierin $\pi = 0$, so dass die ursprüngliche Verbindung vollständig zersetzt ist, so ist $\pi'^2 = \psi l$ und die Autoren sagen: „Die Grösse l bedeutet also den Partialdruck, welcher von der in der Zeiteinheit gebildeten Menge der Verbindung ausgeübt wird." Dies heisst aber doch nichts anderes, als dass trotz vollständiger Zersetzung die Zersetzung nicht vollständig ist, und die Gleichung hat wieder nur einen Sinn, wenn l gegen π' unbegrenzt klein ist. Trotzdem stimmt sie ganz gut mit der Erfahrung, wie die nachstehende *Tabelle ausweist*, in der $l = 1{\cdot}0$ cm gesetzt ist.

Temp.	Druck	ψ	1 — y beob.	1 — y ber.
57°	76·0	99·0	0·49	0·50
57	40·7	99·0	0·64	0·63
29·8	76·0	14·0	0·22	0·21
29·8	39·5	14·0	0·28	0·29
27	76·0	11·5	0·20	0·19
27	3·5	11·5	0·99	0·98
22·5	13·65	7·3	0·35	0·37
22·5	10·1	7·3	0·39	0·43

Dies Ergebnis zeigt, wie wenig man berechtigt ist, eine Theorie ir richtig zu halten, weil ihre Formeln sich mit einer Anzahl von eobachtungen in Übereinstimmung bringen lassen.

21. **Anwendung der Formel von van der Waals.** Durch die von en Brüdern Natanson beobachtete Abweichung der Grenzdichten des tickstoffhyperoxyds von dem theoretischen Werte wird der Gedanke ahegelegt, die Formel von van der Waals (I, 223) für die Abweiung von den Gasgesetzen für eine genauere Theorie in Anwendung ı nehmen. Ein solcher Versuch ist von A. J. Swart[1]) gemacht worden, dem die Gasgleichung in der Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

ıgewandt wurde und die Konzentration oder wirksame Menge nicht n reziproken Wert des Volums, sondern $\frac{1}{v-b}$, den reziproken Wert s kompressiblen Volums erhielt.

Indem wegen der Einzelheiten der Rechnung auf die Abhandlung rwiesen wird, sei die nachstehende Tabelle mitgeteilt, welche den iheren Betrag der so erzielten Übereinstimmung zur Anschauung ingt. Dabei ist zu bemerken, dass die Grösse b, da der Druck nicht er eine Atmosphäre stieg, stets unter 0·3 Prozent blieb und deshalb rnachlässigt wurde. Die Tabelle enthält unter t die Temperatur, ıter D die Dichte, unter p beob. die gefundenen, unter p_1 die nach r gewöhnlichen Formel und unter p_2 die nach der van der Waalshen Formel berechneten Druckwerte. Man überzeugt sich, dass die erte unter p_2 ber. häufig besser mit den Messungen stimmen, als die ter p_1 ber.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 120. 1891 nach der holländischen Dissertation: wetten der dissociirende Gassen.

t	D	p beob.	p_1 ber.	p_2 ber.
22·2°	2·024	43·6	42·2	42·1
22·8	2·099	62	59·6	59·4
21·7	2·144	59·7	57·7	57·5
23·2	2·165	78·1	79	78·5
23·3	2·173	80·6	81·7	81·3
23·2	2·234	101·6	101·3	100·8
21·3	2·318	117·6	118·7	117·7
22·1	2·399	176·2	171·9	169·3
21·7	2·486	230·6	233·4	228·2
21·3	2·589	327·1	347·2	332·8
21·3	2·599	367·1	361·3	344·8
21·6	2·674	492·1	526	489
21·8	2·709	617·6	639	579·3
20	2·762	640·8	733·5	651·1
0	2·4832	38	36·6	36·5
0	2·6732	86·6	84·2	83·2
0	2·8201	172·5	190	182·5
0	2·9028	250·7	343·7	317·4
18	2·7318	491·6	532·3	491·7
19·8	2·7213	517	580·5	532
16·2	2·7791	556·5	596·8	542·5
19·3	2·7702	639·2	734·3	654·8
49·7	1·6634	26·8	30·5	30·7
49·4	1·7918	93·8	95·9	95·4
49·7	1·8945	182·7	171·9	171·2
50·6	1·9491	261·4	234	232·2
50·1	2·1364	496·8	482	473·7
73·8	1·6311	49·7	71·8	70·9
74·2	1·6415	64·8	92·2	90·5
73·5	1·6323	67·7	72·5	72·1
73·7	1·66	107·6	124·6	122·5
73·8	1·6784	164·6	161·2	160·1
74·1	1·7377	302	296·2	294
73·2	1·8178	504·1	485·3	480·6
73·5	1·8562	633·3	609·4	604·2
100·1	1·6132	142·3	136·5	135·5
99·7	1·6266	202·2	251·3	248·2
100·2	1·6462	371·3	403·9	381·2
100	1·664	521	536·9	526·8
99·4	1·6847	658·3	686	682·2
99·8	1·6818	675·4	673	659·6
99·9	1·6927	732·5	767·8	750

22. **Berechnung der Dissociationswärme aus der Temperat erschiebung des Gleichgewichts.** Man kann die Änderung des Glei ewichtszustandes dissociierender Gase, wie S. 315 erwähnt, zur

rechnung der Dissociationswärme ebenso benutzen, wie man aus dem Temperaturkoëffizienten des Dampfdruckes die Verdampfungswärme ableitet. Solche Rechnungen sind von Boltzmann[1]) bezüglich des Stickstoffhyperoxyds und des Joddampfes gemacht worden. Die erste ergab $N^2O^4 = 2\,NO^2 + 139{\cdot}2\,K$, während die unmittelbaren Bestimmungen (II, 1, 147) 129 K, also eine genügend nahe Zahl ergeben hatten. Aus den Rechnungen von A. J. Swart[2]) folgt in noch viel besserer Übereinstimmung 131·7 und 130·5 K.

23. **Andere Stoffe.** Für die Umwandlung des Chlors, Broms und Jods bei höherer Temperatur in Gase von der halben Dichte (I, 182 u. ff.) sind ganz die gleichen Gesetze zu erwarten, welche für Stickstoffhyperoxyd gelten. Doch sind die vorhandenen Messungen kaum genügend, um eine eingehendere Berechnung zu lohnen oder zu rechtfertigen. Insbesondere scheinen die von Crafts und Meier versprochenen[3]) eingehenderen Mitteilungen über den Dissociationsverlauf des Jods bei verschiedenen Drucken und Temperaturen nie veröffentlicht worden zu sein.

Nach den gegebenen Kurven schätzt Boltzmann[4]) die Umwandlungswärme beim Jod auf $J^2 = 2\,J + 2{\cdot}85\,K$.

24. **Ein allgemeinerer Fall.** Polymerisiert sich ein Gas n-fach, so dass wir haben $nA = B$, so gelten ganz analoge Betrachtungen. Ist wieder y die umgewandelte Menge, so haben wir

$$\frac{1}{D} = \frac{1-y}{d} + \frac{y}{nd}$$

und

$$y = \frac{n(D-d)}{(n-1)D}; \quad 1-y = \frac{nd-D}{(n-1)D}.$$

Die Gleichgewichtsformel ist

$$\frac{(1-y)^n P^{n-1}}{y} = f(t),$$

oder ausgedrückt durch die Dichten

$$\frac{(nd-D)^n}{n(D-d)[(n-1)D]^{n-1}} \cdot P^{n-1} = f(t).$$

Die Gleichung geht natürlich für $n = 2$ in die oben gegebene über.

Beispiele sind für derartige Fälle mit $n > 2$ nicht bekannt.

---

[1]) Wied. Ann. **22**, 68. 1884.

[2]) Ztschr. f. ph. Ch. **7**, 124. 1890.

[3]) C. rend. **92**, 39. 1881.

[4]) Wied. Ann. **22**, 72. 1884.

25. **Die polymeren Schwefeldämpfe.** Auch der Schwefel gehört in die Klasse der gasförmigen Stoffe von wechselnder Dichte. Nachdem er in Temperaturen, die nicht hoch über seinem Siedepunkte liegen, auf Grundlage der Messungen von Dumas und Mitscherlich lange als nach der Formel S^6 zusammengesetzt angesehen worden ist, zeigten Deville und Troost[1]) 1860, dass bei höheren Temperaturen von etwa 860° die „normale", der Formel S^2 entsprechende Dichte eintritt, welche auch Bineau als von ihm gleichfalls gefunden bestätigte[2]). Auch V. Meyer[3]) bestätigte nach seiner Methode das kleinere Molekulargewicht, und 1888 unternahm Biltz[4]) eine eingehendere Untersuchung über die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur. Die Messungen ergaben, dass von der Siedetemperatur des Schwefels aufwärts mit steigender Temperatur seine Dichte abnimmt, und zwar ist sie bei Atmosphärendruck ($O = 32$):

Temp.	Dichte	Temp.	Dichte
468°	227	523°	205
481	215	534	202
482	211	581	159
502	202	606	134
518	203		

Nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer ergaben sich sehr wechselnde Werte, die darauf zurückzuführen sind, dass durch die teilweise Vermischung mit Luft der Teildruck des Schwefeldampfes erniedrigt und dadurch die Dissociation vermehrt worden ist. Eigens dahin gerichtete Versuche ergaben denn in der That, dass, je mehr diese Vermischung erleichtert wurde, um so kleinere Werte für die Dichte auftraten.

Die Frage, welche Molekularformel dem Schwefel bei niedrigerer Temperatur zuzuschreiben ist, wurde von Biltz vermutungsweise dahin beantwortet, dass es sich nur um Abweichungen von den Gasgesetzen handele. Indessen zeigte bald darauf Beckmann[5]), dass im gelösten Zustande jedenfalls Molekeln S^8 existieren, und demgemäss ist es eine näherliegende Annahme, eine Dissociation des Schwefeldampfes S^8 in einfachere Molekeln S^2 anzunehmen.

Diese Annahme kann nun in solchem Sinne verwertet werden, dass man nur die Reaktion

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) **58,** 257. 1860. [2]) Ann. chim. phys. (3) **59,** 456. 1860.
[3]) Ber. 1878, 2259; V. und C. Meyer, Ber. 1879, 1115.
[4]) Ztschr. f. ph. Ch. **2,** 920. 1888.
[5]) Ztschr. f. ph. Ch. **5,** 76. 1890.

$$S^8 = 4S^2$$

stattfinden lässt, oder auch in dem anderen Sinne, dass inzwischen sich Molekeln von der Formel S^6 bilden, so dass nebeneinander die Reaktionen verlaufen:

$$S^8 = S^6 + S^2 \quad \text{und} \quad S^6 = 3S^2.$$

Daneben kann noch die Reaktion $S^8 = 4S^2$ und $6S^8 = 8S^6$ beiderlei Richtung stattfinden, doch wird durch sie nichts neues in den Ansatz gebracht, da sich das Gleichgewicht bezüglich der dritten Reaktion nicht verschieden von dem bezüglich der beiden ersten ergeben kann. Denn haben wir zwei Umwandlungen $A \leftrightarrows B$ und $B \leftrightarrows C$ nebeneinander, so genügen zu deren Bestimmung zwei Gleichgewichtskoëffizienten, und der Koëffizient der weiteren möglichen Umwandlungen $A \leftrightarrows C$ und $A \leftrightarrows B + C$ muss durch jene beiden eindeutig darstellbar sein, widrigenfalls eine Überbestimmung des Zustandes eintreten würde, oder eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes möglich wäre.

Um die Frage allgemein anzufassen [1]), stellen wir uns die Reaktion

$$\alpha A = \beta B = \gamma C = \delta D = \cdots$$

vor, wo α, β, γ, δ.... die Molekularkoëffizienten der Reaktion sind. Bei einer isothermen virtuellen Änderung haben wir ähnlich wie S. 308

$$\alpha \, d \ln p_A = \beta \, d \ln p_B = \gamma \, d \ln p_C = \delta \, d \ln p_D$$

und daraus die Gleichungen

$$\frac{p_A^\alpha}{p_B^\beta} = k_{AB}, \quad \frac{p_B^\beta}{p_C^\gamma} = k_{BC}, \quad \frac{p_C^\gamma}{p_D^\delta} = k_{CD},$$

wo k_{AB}, k_{BC}, etc. die Gleichgewichtskonstanten der angegebenen Reaktionen sind. Aus denselben Gleichungen folgen aber auch die Formeln

$$\frac{p_A^\alpha}{p_C^\gamma} = k_{AC}, \quad \frac{p_A^\alpha}{p_D^\delta} = k_{AD}, \quad \frac{p_B^\beta}{p_D^\delta} = k_{BD},$$

und vergleicht man sie mit den vorigen, so folgt als notwendige Beziehung zwischen den Gleichgewichtskonstanten

$$k_{AB} . k_{BC} = k_{AC}, \quad k_{AC} . k_{CD} = k_{AD}, \quad k_{BC} . k_{CD} = k_{BD},$$

so dass man jeder Konstante die Form $k_{AB} = \frac{k_A}{k_B}$ zuschreiben kann, wo jedes k_A, k_B, ... nur von der Natur des zerfallenden Stoffes, aber t von der des Stoffes, der sich bildet, abhängig ist. Es liegt nahe,

[1]) ... Ch. 6, 430. 1890, wo die Rechnung anders ...führt ist.

diese Teilkonstanten mit der Reaktionsgeschwindigkeit für den Zerf des bezeichneten Stoffes in Zusammenhang zu bringen.

Unter Benutzung dieser Zerlegung können wir die Gleichgewicht gleichung einfacher schreiben:

$$\frac{p_A^\alpha}{k_A} = \frac{p_B^\beta}{k_B} = \frac{p_C^\gamma}{k_C} = \frac{p_D^\delta}{k_D} = \ldots,$$

wodurch wir einen übersichtlichen Ausdruck für eine derartige zusam mengesetzte Reaktion mit beliebig vielen Stufen haben. Die Teilkon stanten $k_A \ldots.$ können zwar nicht einzeln ermittelt werden, sondern nur das Verhältnis je zweier. Da aber auch die letzte Gleichungsreihe nicht die Absolutwerte der $k_A \ldots.$ erfordert, sondern diese mit einem beliebigen gleichen Faktor multipliziert erscheinen können, so kann man durch den Versuch stets genügende Daten schaffen, indem man willkürlich eine der Teilkonstanten, z. B. k_A, gleich Eins setzt.

Ebenso lässt sich der Einfluss der Temperatur auf ein derartiges Gebilde behandeln.

Sind n verschiedene Formen da, so haben wir $n-1$ unabhängige Reaktionsgleichungen von der Gestalt

$$\alpha A = \beta B, \quad \alpha A = \gamma C, \quad \alpha A = \delta D \ldots.,$$

aus denen gemäss den Betrachtungen auf S. 332 die Formeln entstehen:

$$\ln k_{AB} = \int \frac{q_{AB}}{RT^2} dT, \quad \ln k_{AC} = \int \frac{q_{AC}}{RT^2} dT, \quad \ln k_{AD} = \int \frac{q_{AD}}{RT^2} dT.$$

Auch hier muss wegen des Auftretens überschüssiger Gleichungen die Beziehung der Koëffizienten $k_{AB} = \frac{k_A}{k_B}$ oder $\ln k_{AB} = \ln k_A - \ln k_B$ bestehen, wodurch wir die obigen Gleichungen auf die Form bringen können:

$$\ln k_A = \int \frac{q_A}{RT^2} dT, \quad \ln k_B = \int \frac{q_B}{RT^2} dT, \quad \ln k_C = \int \frac{q_C}{RT^2} dT,$$

$$\ln k_D = \int \frac{q_D}{RT^2} dT.$$

Unter dem Integralzeichen erscheint nur q als abhängig von der Natur der betrachteten Stoffe, und bei der Zerlegung treten Grössen $q_A, q_B, \ldots.$ auf, welche eine einfache Bedeutung haben. Der Wert q_A ist nach der Definition des § 12, S. 313 die Umwandlungswärme bei konstantem Volum für den betrachteten Vorgang des Überganges von A in B; demgemäss kann $q_A, q_B, \ldots.$ als der Energieinhalt des bezeichneten Stoffes aufgefasst werden. Dass man den Absolutwert dieser Energie nicht kennt, kommt hier nicht in Betracht, da nur Differenzen

weier Energiewerte, also Reaktionswärmen, in Frage stehen. Auch at das Auftreten einer überall gleichen additiven Konstante in den Werten q_A, q_B,.... keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Was schliesslich den Vergleich der Formeln mit der Erfahrung nlangt, so kann er gegenwärtig noch in keinem Falle durchgeführt verden. Zur analytischen Bestimmung des Zustandes eines Stoffes, der n verschiedene Formen bilden kann, für den also n — 1 unabhängige Gleichgewichtsgleichungen bestehen, gehören n — 1 unabhängige quantitative Beziehungen. Daher kann z. B. eine Dampfdichtebestimmung des Schwefels, im Falle er die Dissociation $S^8 = S^6 + S^2 = 4 S^2$ erleidet,

Fig. 9.

keinen Aufschluss über das Verhältnis der Anteile S^8, S^6 und S^2 geben, sondern es gehört dazu noch irgend eine andere analytische Bestimmung, durch welche eine unabhängige Gleichung gewonnen wird. Ist x der Anteil des Schwefels in der Form S^6 und y der Anteil S^2, so ist $1 - x - y$ die Menge von S^8; sind ferner die Dichten von $S^8 = 8d$, von $S^6 = 6d$, von $S^2 = 2d$, so ist die Dichte eines Gemenges D gleich

$$D = \left[8(1 - x - y) + 6x + 2y\right] d = (8 - 2x - 6y) d,$$

der

$$\frac{8d - D}{2d} = x + 3y,$$

ung innerhalb der Grenzen $0 < x + y < 1$ durch unend-ngehörige Werte von x und y befriedigt werden kann.

Riecke[1]) hat sich deshalb begnügt, nachzusehen, ob unter passenden Annahmen für die Konstanten der Gleichungen sich eine Kurve erzielen lässt, welche mit der von Biltz (I, 188) gefundenen Beziehung von Dichte und Temperatur genügend übereinstimmt. In der beistehenden Fig. 9 (S. 331) ist Δ die so berechnete Dichtekurve; die Beobachtungen sind durch Kreuze wiedergegeben. Wie man sieht, lässt sich der eigentümliche Verlauf, indem die der Formel S^6 entsprechende Dichte über eine gewisse Temperaturstrecke fast konstant bleibt, in der That durch die gemachten Annahmen darstellen, wodurch diese einigermassen wahrscheinlich gemacht werden.

Einfachere Verhältnisse würden sich ergeben, wenn man die Dichte des Schwefeldampfes als Funktion des Druckes bei einigen konstanten Temperaturen ermittelte und so die Dissociationsisothermen feststellte. Auch wäre bei dieser Gelegenheit die Frage zu untersuchen, in welcher Zeit sich das Gleichgewicht der verschiedenen Schwefeldampfarten herstellt, dessen Bestehen bei den bisherigen Versuchen vorausgesetzt worden ist.

26. **Zweiter Fall. Homogenes Gleichgewicht in Flüssigkeiten.** Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Gasen werden sich ergeben, wenn die zwei hylotropen Formen flüssig sind und miteinander ein homogenes Gemisch bilden. Dann findet solange eine Umwandlung statt, bis die Wirkungsgrössen der beiden Formen, welche Funktionen ihrer Konzentrationen sind, gleiche Werte angenommen haben.

Diese Werte sind ganz wie im Falle der Gase Funktionen von Druck und Temperatur; abweichend von jenen darf man aber nicht mehr Konzentration und wirksame Menge proportional setzen. Darum giebt es auch nicht mehr die Möglichkeit, wie dort eine einfache Formel für den Einfluss des Druckes (der wegen der geringen Zusammendrückbarkeit überhaupt unerheblich ist) aufzustellen, und auf Grund der bisher benutzten Prinzipien haben wir nur die beiden Sätze, dass durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur das Gleichgewicht sich nach der Seite verschiebt, durch welche der Änderung entgegengewirkt wird; es werden also im ersten Falle die mit Volumverminderung, im anderen Falle die mit Wärmeverbrauch verbundenen Verschiebungen des Mengenverhältnisses eintreten.

Die experimentelle Ermittelung solcher Gleichgewichtszustände kann zunächst auf die Messung begleitender physikalischer Änderungen begründet werden. Jede Eigenschaft, die sich im Verhältnis zu der er

[1]) Ztschr. f. ph. Ch. **6**, 435. 1890.

reichbaren Genauigkeit in genügendem Masse bei der Umwandlung ändert, kann diesen Zweck erfüllen; allerdings muss, wenn etwas höhere Genauigkeit erfordert wird, eine Untersuchung darüber vorausgehen, ob die Zusammensetzung mit der Änderung jener Eigenschaft proportional verläuft, oder wenn nicht, welche Beziehung zwischen beiden besteht. Dies kann in dem Falle, dass die Umwandlungen nicht allzuschnell erfolgen, am sichersten auf synthetischem Wege geschehen, indem man aus abgewogenen Anteilen eine Reihe von Mischungen herstellt und auf ihre Eigenschaftswerte untersucht.

Die zuletzt ausgesprochene Voraussetzung der langsamen Reaktion ist namentlich im Falle der organischen Stoffe, bei denen die Umwandlungsvorgänge erst bei höherer Temperatur einzutreten pflegen, meist bei Zimmertemperatur reichlich erfüllt. In solchen Fällen kann man von analytischen Trennungs- und Messungshilfsmitteln, wie sie sich gerade für den Fall als geeignet erweisen, Anwendung machen.

Was die Deutung der Ergebnisse anlangt, so ist schliesslich noch zu bemerken, dass in der Formel

$$kp^m = rq^n$$

nur die ganzen Ausdrücke auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens zur Geltung kommen, und die Ermittelung der Exponenten, bez. eine Antwort auf die Frage, ob eine mono- oder polymolekulare Reaktion vorliegt, durch die Beobachtung derartiger Gleichgewichte nicht gewonnen werden kann. Dies geht schon aus dem Umstande hervor, dass es überhaupt nicht (bez. nur in sehr geringem Grade) möglich ist, das Verhältnis der wirksamen Mengen p und q, die sich das Gleichgewicht halten, zu ändern, dass also Auskünfte über den Einfluss einer solchen Änderung hier nicht zu erlangen sind. Zudem muss daran erinnert werden, dass der Begriff der Molekulargrösse bisher nur bei Gasen und verdünnten Lösungen eine hypothesenfreie experimentelle Deutung besitzt.

In der Litteratur sind ziemlich viele Fälle verzeichnet, in denen homogenes Gleichgewicht einer hylotropen Flüssigkeit beobachtet worden ist. So giebt Volhard [1]) an, dass beim Schmelzen von Rhodanammonium dieses nur teilweise in Sulfoharnstoff übergeht, während sich umgekehrt aus diesem beim Schmelzen Rhodanammonium zurückbildet. Indessen hat sich Küster [2]) überzeugt, dass neben diesen Hauptreaktionen noch die einfachen Verhältnisse überdecken und

nicht zur Geltung kommen lassen. Genauere Messungen, welche ergeben, dass von beiden Seiten thatsächlich das gleiche Verhältnis beider Stoffe erreicht wird, liegen von J. Wislicenus[1]) vor, welcher die gegenseitige Umwandlung geometrisch isomerer Stoffe untersucht hat. So ergab nach vierstündigem Erhitzen auf 210° das plansymmetrische Tolandibromid 0·534 centrischsymmetrisches Dibromid, und dieses nach der gleichen Zeit 0·479 plansymmetrisches; beide Zahlen geben die Summe 1·011, ergänzen sich also sehr nahe zu Eins.

Eine weitere Bestätigung lieferte F. W. Küster[2]) in seiner schon oben erwähnten Arbeit über die Umwandlung der Hexachlorketopentene ineinander (S. 254). Bei 210·5° war das Gleichgewicht von der β-Verbindung aus bei 0·614 dieser und 0·386 der γ-Verbindung eingetreten, während es von der γ-Verbindung aus die Zahlen 0·610 bis 0·617, Mittel 0·614 β-Verbindung, identisch mit dem vorigen Werte ergab.

Bei höherer Temperatur, 237·6°, war das Verhältnis etwas verschoben; die γ-Verbindung hatte 0·607 β gegeben, β dagegen 0·395 γ. Bei 300·5° endlich waren die Zahlen 0·539 und 0·445. Das Gleichgewicht verschiebt sich also bei steigender Temperatur in dem Sinne, dass die γ-Verbindung relativ zunimmt und die beiderseitigen Mengen sich der Gleichheit nähern.

27. **Enol- und Aldo-, bez. Ketoformen.** In neuester Zeit sind Erscheinungen, die hierher gehören, den Forschern in der organischen Chemie vielfach entgegengetreten, und es ist abzusehen, dass, nachdem einmal die Aufmerksamkeit auf sie gelenkt und die Scheu vor dem Widerspruche gegen die gebräuchlichen Anschauungen überwunden ist, zahlreiche weitere Fälle zur Mitteilung gelangen werden. Die hierhergehörigen Thatsachen sind mit einer Reihe verschiedener Namen, wie Tautomerie, Desmotropie, räumliche Isomerie u. a. m. bezeichnet worden; sie zeigen hylotrope Umwandlungserscheinungen, die namentlich durch die Geschwindigkeit, mit welcher das Gleichgewicht aufgesucht wird, in weitestem Umfange abgestuft sind.

Die ersten Fragen dieser Art bezogen sich auf den Acetessigester, der in einigen seiner Reaktionen sich wie eine Keton-, in anderen wie eine ungesättigte Hydroxylverbindung verhält. Es kamen somit die beiden Formeln $CH^3.CO.CH^2CO^2C^2H^5$ und $CH^3.C(OH):CH.CO^2C^2H^5$ in Betracht, zwischen welchen auf chemischem Wege keine Entscheidung gefunden werden konnte, weil bei keiner Reaktion die Mögl[illegible] einer „Atomverschiebung“ ausgeschlossen werden konnt[illegible]

[1]) Dekanatsschrift, Leipzig 1890.

ladurch bedingt wurde, dass das „labile Wasserstoffatom zwischen iden Stellungen oscilliert“, oder ob je nach der Temperatur und ideren Bedingungen die eine oder die andere Form vorhanden nnte ebensowenig ausgemacht werden, wenn auch der Streit über Fragen eifrig genug geführt wurde.

s war deshalb ein ganz rationeller Gedanke, statt der chemischen len die physikalischen anzuwenden, und sich insbesondere der utiven Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften zu be-. In solchem Sinne machten Perkin und Brühl Bestimmungen gnetischen Drehung, bez. Lichtbrechung des Acetessigesters, welche ge des Unterschiedes der Werte für gesättigte und ungesättigte ndungen (I, 435) zu der Anerkennung der Ketonformel führten. Iilfe der magnetischen Drehung der Polarisationsebene, welche edeutendere konstitutive Einflüsse aufweist als die Brechung, unter- dann W. Perkin[1]) eine grössere Anzahl hergehöriger Fälle, ins- lere von Di- und Triketonen. Die Zahlen fielen verschiedenartig nsbesondere lagen sie bei den letztgenannten zwischen denen, die ie eine und für die andere Formel berechnet waren, und Perkin s daraus, dass die untersuchten Stoffe nicht chemisch gleichartig, rn Gemische aus den beiden möglichen Isomeren wären.

Wenn auch dieser Schluss, der auf einer ziemlich weitgehenden polation der bei Monoketonen gefundenen Zahlen auf die Verhält- bei den mehrfachen Ketonen beruht, nichts weniger als einwurfs- st, da der Unterschied ebensowohl von der Anhäufung der Keton- en herrühren kann, so wurden doch bei dieser Gelegenheit Beob- ngen gemacht, welche auf das reelle Vorhandensein von Gemischen es. Erstens zeigten sich bei mehreren Stoffen Änderungen der Drehung er Temperatur, die weit grösser waren, als die sonst bei organischen ndungen beobachteten, und eine Änderung in der Konstitution des s in der That sehr wahrscheinlich machten. Dann aber traten mische Nachwirkungen auf, d. h. die erwärmt gewesenen Stoffe en die ihnen bei niederer Temperatur zukommende Dichte und etische Drehung nicht unmittelbar nach dem Abkühlen an, son- brauchten dazu längere, nach Stunden bis Tagen zu bemessende Dies beweist sicherer als alle die erwähnten Beobach- jen, dass es sich um wirkliche chemische Änderungen lelt, und dass die fraglichen Stoffe thatsächlich Gemische aus ver- denen Bestandteilen sind, deren Gleichgewichtsverhältnis sich mit

[1]) Journ. Chem. Soc. *1892, 800.*

der Temperatur verändert, und deren Gleichgewichtszustand namentlich bei niedrigerer Temperatur nicht unmittelbar erreicht wird, sondern sich erst im Verlaufe einiger Zeit herstellt. Hier haben wir es also mit einem Gleichgewicht der oben geschilderten Art, mit homogener Mischung zweier hylotroper Formen zu thun.

Dies trat sehr deutlich beim Methylacetylaceton, $CH^3.CO.CH(CH^3)COCH^3$, hervor. Die molekulare Drehung betrug bei 17.4° 7·290, bei 96·4° nur 6·670, also 0·620 weniger, während unter gewöhnlichen Umständen durch diesen Temperaturunterschied die Drehung nur um einige Einheiten der zweiten Dezimale abnimmt. Als die erhitzte Probe abgekühlt wurde, gab sie nur noch die Drehung 6·765, hatte also ihren bei höherer Temperatur angenommenen Zustand im wesentlichen beibehalten; nach einigen Wochen hatte sie ihren anfänglichen Zustand wieder angenommen und gab die hohe Drehung.

Eine wichtige Bestätigung fanden diese Beobachtungen durch den Nachweis von Volumnachwirkungen. Eine frisch erhitzte Probe desselben Stoffes wurde in ein Dilatometer gefüllt und nach einigen Minuten, als die Temperatur ausgeglichen war, beobachtet. Nach zwei Stunden war der Stand um 5 mm, nach 24 Stunden um 12 mm gesunken, einer Temperaturänderung von etwa 5° oder einer Dichteänderung von 0·0036 entsprechend.

Einige andere Stoffe liessen ähnliches erkennen, doch wurde leider in keinem Falle eine eingehendere Untersuchung angestellt. Die eintretenden Änderungen lagen alle in solchem Sinne, dass mit steigender Temperatur die Ketonform zu überwiegen scheint.

In einer späteren Arbeit [1]) sind entsprechende Mitteilungen über ähnliche Fälle enthalten. Eine Verbindung, die grosse Veränderlichkeit der Drehung mit der Temperatur aufwies, war Allylacetylaceton (von Claisen hergestellt), das nach dem Erhitzen auf die Temperatur des siedenden Amylalkohols und schnellem Erkalten in einem Dilatometer die folgenden Stände aufwies:

Zeit	0	22	50	71	93 Stunden
Stand	0	— 3·5	— 10·0	— 17·0	— 21·0 mm

Nach einer Woche betrug die Zusammenziehung 25 mm. Die entsprechende Dichteänderung beträgt 0·0032.

Auch die molekulare Drehung nimmt beim Erhitzen stark [illegible] 0·746 für 80°. Gleiches gilt für die moleku[illegible]g.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1894, 815.

Ferner wurde Acetylaceton, welches gleiche Veränderlichkeit mit der Temperatur zeigt, einmal für sich, sodann in Essigsäureanhydrid gelöst untersucht. Es ergab sich, dass im zweiten Falle die Drehung merklich kleiner war, entsprechend einem teilweisen Übergange in die Ketonform durch den Einfluss des Lösungsmittels. Es geht hieraus hervor, dass ausser durch die Temperatur auch durch die Beschaffenheit des Lösungsmittels das Gleichgewichtsverhältnis der beiden Formen verschoben werden kann.

Diese ziemlich unvollständigen physikalischen Beobachtungen wurden bald durch chemische ergänzt. Nach einigen vorbereitenden Arbeiten haben gleichzeitig Claisen und W. Wislicenus[1]) Fälle beschrieben, wo zwei Stoffe von unzweifelhafter chemischer Verschiedenheit überaus leicht erfolgende gegenseitige Umwandlungen zeigten. Es handelt sich auch hier um die beiden möglichen Strukturformeln der Gruppe $—CO—CH^2—$, bez. $—C(OH):CH$, und die Gesamtheit der gemachten Beobachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass bei mehreren der untersuchten Stoffe beide Formen für sich im reinen Zustande herstellbar sind, dass sie sich aber in flüssiger Gestalt gegenseitig umwandeln, so dass ein Gemenge beider Isomeren entsteht, dessen Mengenverhältnisse von der Temperatur, und bei Anwendung eines Lösungsmittels auch von dessen Natur abhängt.

Die beiden Formen lassen sich dadurch voneinander unterscheiden, dass die eine eine sehr auffällige Reaktion mit Eisenchlorid — rote, violette bis blaue Färbung — giebt, die andere nicht. Aus chemischen Gründen wird der ersten die „Enol"-Formel mit der Doppelbindung und dem Hydroxyl zugeschrieben, während der gegen Eisenchlorid indifferenten Form die gesättigte „Keto"-, bez. „Aldo"-Formel zugeteilt wird.

Die Stoffe, bei denen dies Verhalten beobachtet wurde, sind das Acetyldibenzoylmethan, das Tribenzoylmethan und der Mesityloxydoxaläther (Claisen), der Formylphenylessigester (W. Wislicenus), wozu noch die neuerdings von Knorr[2]) untersuchten Diacetyl- und Dibenzoylbernsteinsäureester kommen.

Quantitative Untersuchungen des Gleichgewichts beider Formen, allerdings nur an Lösungen, sind von Wislicenus (a. a. O. S. 177) mitgeteilt worden, aus denen hervorgeht, dass die Forderungen der Theorie an einen solchen Vorgang erfüllt sind. Insbesondere ergab sich, dass der gleiche Zustand erreicht wird, ob man von der einen oder der

---

[1]) Lieb. Ann. **291**, 147. 1896.

[2]) Lieb. Ann. **293**, 70. 1897.

anderen Form des Esters ausgeht. Die Messungen wurden kolorimetrisch ausgeführt, indem die Lösungen immer mit derselben Menge Alkohol verdünnt und mit einer gleichfalls konstanten Menge Eisenchlorid versetzt wurden. Während von den frischbereiteten Lösungen die eine sehr starke, die andere gar keine Reaktion gab, waren am anderen Tage beide Lösungen für den Augenschein gleich geworden, und die Schichthöhen gleicher Färbung verhielten sich wie 1 : 1·19, nach 45 und 68 Stunden wie 1 : 1·05. Der Unterschied mag auf Versuchsfehlern beruhen, da das Verfahren wohl nicht viel genauer ist, als die Abweichung beträgt.

Von grossem Interesse ist, dass das Gleichgewicht in weiten Grenzen von der Art des Lösungsmittels abhängt. Die nachstehenden Zahlen geben die mit dem Kolorimeter unter vergleichbaren Umständen erhaltenen Werte; sie haben die gleiche Reihenfolge und auch einigermassen dieselben Unterschiede, wie die wirklich vorhandenen Mengen der „Enol"-form, sind letzteren aber nicht genau proportional.

Methylalkohol	2·00	—
Äthylalkohol	1·00	1·00
Äther	0·48	0·51
Schwefelkohlenstoff	0·42	—
Methylal	0·35	0·39
Aceton	0·33	—
Chloroform	0·24	0·27
Benzol	0·24	—

Auf die Beziehung, welche zwischen dieser Reihe und der „dissociierenden Kraft", sowie der Dielektrizitätskonstante der benutzten Lösungsmittel besteht, kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die erste Reihe der Zahlen bezieht sich auf Lösungen, die aus dem Enolester bereitet waren, die anderen auf solche aus dem Aldoester.

Auch auf anderem Wege, durch Änderung des Brechungskoëffizienten[1]), hat sich gleichfalls die Veränderlichkeit im Zustande der gelösten Ester, sowie die beiderseitige Annäherung an den gleichen Endzustand ergeben.

Indessen ist weder die eine, noch die andere Methode bisher zu eingehenderen Studien des Falles benutzt worden. Obwohl der Fall der Lösungen streng genommen in die Lehre vom Gleichgewicht zweit Ordnung gehört, sind doch die gemachten Beobachtungen schon hi

[1]) Brühl, Lieb. Ann. 291, 223. 1896.

hnt worden, da sich das Lösungsmittel nicht unmittelbar an der tion beteiligt und somit keinen Einfluss auf die Form der obwal-n Beziehungen hat.

28. **Dritter Fall. Eine feste Phase.** Da nach der Definition bei ı Phasen eine veränderliche Konzentration verschiedener Formen ›schlossen ist, so wird der dritte Fall von einem einheitlichen ı und krystallinischen Körper[1]) dargestellt. Die beiden Freiheits-ǝ kennzeichnen sich dahin, dass man einem solchen Körper inner-seines Existenzgebietes jede beliebige Temperatur und jeden Druck n kann.

Chemische Beziehungen von Interesse sind unter diesen Umständen eschlossen.

Das chemische Potential fester Körper lässt sich wie bei Flüssig-›n aus der Konzentration einer mit diesem im Gleichgewicht stehen-verdünnten Phase (Dampf oder verdünnte Lösung) ermitteln. Doch ı die Erörterung dieser Verhältnisse erst bei Gelegenheit der zwei-ıigen Gleichgewichte vorgenommen werden.

29. **Die zweiphasigen Gleichgewichte. Erster Fall: Flüssigkeit Dampf.** Tritt ein hylotroper Körper in zwei Phasen auf, so bleibt Gebilde ein Freiheitsgrad, demzufolge dafür eine Funktion von der talt $p = f(T)$ besteht, vermöge deren zu jeder Temperatur ein be-mter Druck geordnet ist. Dieser Druck ist unabhängig von den tiven oder absoluten Mengen beider Phasen, hängt aber von der ur der Flüssigkeit wie des Dampfes ab und ist eine Funktion der. Deshalb ist es ein vergebliches Unternehmen, eine allgemeine mel für die Beziehung $p = f(T)$ zu suchen, die sich ausschliesslich die Eigenschaften der Dämpfe stützt, wie dies vielfach bei den rterungen der Dampfdruckformel flüchtiger Flüssigkeiten geschehen vielmehr werden wir alsbald sehen, dass in dieser Funktion die ›nschaften der Flüssigkeit sich viel ausgesprochener geltend machen, die des Dampfes.

Der einfachste Fall tritt ein, wenn die Flüssigkeit sich einheitlich ıält, d. h. wenn die etwaigen metameren oder polymeren Umwand-;en in ihr so schnell stattfinden, dass keine Nachwirkung an ihr tbar wird. Ob die Flüssigkeit thatsächlich einheitlich ist, oder aus m Gemenge von isomeren Formen besteht, die sich bei Temperatur-erungen wechselweise umwandeln, um alsbald einen neuen Gleich-

[1]) Amorphe „feste" Körper gehören zu den Flüssigkeiten, wenigstens in dem in Frage kommenden Sinne.

ewichtszustand zu erreichen, ist für die Form des obwaltende
etzes ohne Belang. Auch im Falle, dass die Umwandlungen l
enug erfolgen, um experimentell beobachtet werden zu können
as Gleichgewichtsgesetz nicht geändert; nur wird dann eben
edem Zustande gehörige Dampfdruck sich nicht eher einstellen,
n der flüssigen Phase das Gleichgewicht vorhanden ist.

Bei praktisch augenblicklicher Einstellung des Gleichgewi
tandes zwischen Flüssigkeit und Dampf haben wir es mit einen
annten physikalischen Gleichgewicht zu thun, wie es beispie

Fig. 10.

m Falle flüssiges Wasser: Wasserdampf sehr eingehend studiert
st. Die allgemeinen Verhältnisse solcher Gleichgewichte sind ber
rüherer Stelle (I, 289 u. ff.) eingehend geschildert worden; unter
ahme auf das dort Gesagte sollen hier noch einige Punkte
rörtert werden.

Die Beziehung zwischen dem flüssigen und dampfförmigen Z
ässt sich an der Volum-Druckkurve bei konstanter Temperatu
n der Isotherme bequem übersehen. Betrachten wir einen
ei sehr kleinem Druck, so wird er bei abnehmendem Volum de
esetzen folgen; sein Druck wird wachsen und seine Isotherme a
lurch ein Stück einer rechtwinkligen Hyperbel $pv = const.$ dar

Bei einem bestimmten Druck b kann Flüssigkeit neben dem Dampf bestehen, und sorgen wir, dass sie vorhanden ist, so bringt eine weitere Volumverminderung keine Druckvermehrung, sondern nur eine Vermehrung des flüssigen Anteils auf Rechnung des dampfförmigen hervor, und wir erreichen den Punkt b, in welchem aller Dampf flüssig geworden ist. Von da ab steigt die Kurve schnell und fast geradlinig auf, da eine weitere Volumverminderung nur durch sehr bedeutende Druckvermehrung erzielt werden kann.

Eine zweite Isotherme bei höherer Temperatur verläuft der ersten ganz analog, nur tritt die Möglichkeit der flüssigen Phase erst bei höherem Druck und kleinerem Volum des Dampfes ein, während das Volum der flüssigen Phase selbst grösser geworden ist. Die gerade Linie des heterogenen Gebietes wird somit beiderseits kürzer, und gleichzeitig ist der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf kleiner geworden. Dies setzt sich mit steigender Temperatur fort, bis die Punkte a und b zusammenfallen. Wir haben alsdann einen **kritischen Punkt.** In Rücksicht auf spätere Anwendungen stellen wir die allgemeine Definition auf: **Ein kritischer Punkt ist ein solcher, in welchem zwei Phasen identisch werden.**

Da in koëxistierenden Phasen Temperatur, Druck und chemische Potentiale ohnedies gleich sein müssen, so kann die Identität beim kritischen Punkt sich nur auf das beziehen, was in ihnen verschieden ist, nämlich die spezifischen Kapazitätsgrössen. Es muss also die spezifische Entropie, das spezifische Volum und die chemische Zusammensetzung der beiden Phasen im kritischen Punkt identisch werden. Das erste bedingt, dass die Verdampfungswärme (oder allgemein Transformationswärme) beim kritischen Punkt Null wird, das zweite, dass keine Volumänderung dabei erfolgt, das dritte schliesst chemische Vorgänge beim Übergang aus. Alle drei Kriterien müssen bei denselben Werten von Druck, Temperatur und Volum (oder einer anderen äquivalenten Gruppe von drei Veränderlichen) erfüllt sein, und sie können es nur bei einer einzigen Gruppe bestimmter Werte der Veränderlichen sein.

Man kennzeichnet den kritischen Punkt einer Flüssigkeit gewöhnlich durch die drei kritischen Werte des Druckes, der Temperatur und des Volums. Daneben kann man noch kritische Werte der Energie und Entropie und bei Flüssigkeiten, die aus mehreren hylotropen Formen bestehen, der Zusammensetzung bezüglich dieser Formen an- [illegible] Doch sind solche Angaben bisher nicht gemacht worden, da [illegible] und Entropie nicht ohne willkürliche Konstante messen kann, [illegible] Fall we[illegible]gen noch Messungen vorliegen.

30. **Räumliche Darstellung.** Da in die Zustandsgleichung eine Stoffes drei Veränderliche eingehen, so kann ein vollständiger Überbli der vorhandenen Verhältnisse erst durch eine räumliche Darstell gewonnen werden, in welcher diese drei Veränderlichen als rech winklige Koordinaten dienen. Die Wahl der Veränderlichen kann ve schiedenartig getroffen werden. Wegen der bequemen und unmitte baren Messbarkeit sind vorzugsweise Druck, Volum und Temperat benutzt worden, doch hat W. Gibbs[1]) gezeigt, dass andere Koordinate insbesondere die beiden Kapazitätsgrössen Volum und Entropie, nebe

Fig. 11.

der Fundamentalgrösse Energie manche erhebliche Vorteile bieten. Wir bedienen uns zunächst der gebräuchlicheren p-v-T-Koordinaten.

Einen Überblick über die Fläche, welche die Verhältnisse eines Körpers in flüssigem und gasförmigem Zustande darstellt, erhalten wir am leichtesten, wenn wir uns die einzelnen Isothermen der Fig. 10 proportional den entsprechenden Temperaturen in den Raum hineingerückt und stetig verbunden denken. Wir erhalten dadurch das Bild eines Abhanges, an welchem sich eine Art Terrasse befindet, die in der Höhe schmal anfängt und sich, breiter werdend, nach vorn absenkt. In der Fig. 11 ist diese Fläche in perspektivischer Zeichnung veranschaulicht; die Linien, die über den Abhang gezogen sind, stellen Isothermen dar. Die krumme Fläche zerfällt in die drei homogenen Gebiete: flüssig, Gas und Dampf, und das heterogene flüssig + Dampf.

---

[1]) *Thermodyn.* Stud. S. 25, Leipzig 1892.

i ersten Gebiete sind stetig miteinander verbunden und durch
ische Isotherme nebst den beiden Rändern der Terrasse abge-
)as heterogene Gebiet flüssig + Dampf ist eine Cylinderfläche,
v-Axe parallel ist; verlängert man sie bis zum Durchschnitt
p-T-Ebene, so erhält man, wie natürlich, die Dampfdruckkurve.

ıkt man sich durch die Fläche Ebenen senkrecht zur p-Axe
so erhält man die Linien konstanten Druckes, die Isobaren.
en die Koordinaten Volum und Temperatur und sind im äusseren
ete Gerade, die rückwärts verlängert durch den Anfangspunkt
$v = 0$ gehen würden. Dies ergiebt sich aus der Gasgleichung
ι T, die bei konstantem p in die Gestalt $v = aT$ übergeht

Fig. 12.

$\left.\frac{}{}\right)$; eine solche Gleichung stellt Gerade der geschilderten Art
e grösser der Druck wird, um so mehr neigen sich die Linien
echts abwärts und nehmen gleichzeitig einen Wendepunkt an,
m kritischen Druck eine horizontale Tangente hat. Von dort ab
sich die Isobaren ebenso wie die Isothermen aus drei Stücken
ıen, von denen der mittlere, geradlinige Teil die heterogenen
le darstellt.

:hliesslich kann man die Linien konstanten Volums, die Iso-
ı, untersuchen, welche die Koordinaten p und T haben und
)urchschnitt der Fläche mit Ebenen senkrecht zur Volumaxe
en. Sie besitzen die Eigentümlichkeit, dass sie im heterogenen
: alle in einer Kurve, der Dampfdruckkurve, übereinander liegen

und nur für die homogenen Gebiete der Flüssigkeit und des Dampfes auseinandergehen. Die Fig. 13 stellt schematisch eine Anzahl Isochoren dar. Ist das Volum zunächst das kleinste, welches die Flüssigkeit bei ihrer tiefsten Temperatur einnehmen kann, so wird eine Steigerung der Temperatur alsbald eine enorme Zunahme des Druckes bewirken, und man erhält als Zustandskurve die fast senkrecht aufsteigende, schwach nach rechts geneigte Linie 1. Ist das Volum etwas grösser, so besteht bei der niedrigsten Temperatur Dampf neben Flüssigkeit, und die Beziehung zwischen Druck und Temperatur beim Erwärmen wird durch

Fig. 13.

einen Teil der Dampfdruckkurve dargestellt. Bei weiterem Erwärmen wird die Flüssigkeit allmählich den Raum ganz ausfüllen, und die Kurve 2 verlässt unter einem Winkel die Dampfdruckkurve, um wieder nahezu senkrecht, aber doch etwas mehr nach rechts geneigt, anzusteigen. Je grösser das Volum genommen wird, um so später wird die Dampfdruckkurve verlassen, und um so stärker ist wegen des wachsenden Verhältnisses Kompressibilität : Wärmeausdehnung der der Flüssigkeit angehörige Anteil nach rechts geneigt, 4, 5. Beim kritischen Volum endlich wird die ganze Dampfdruckkurve dd durchmessen und der weitere Verlauf der Isochore schliesst sich stetig an diese an, indem sie in eine Gerade übergeht.

Ist das Volum grösser als das kritische, so erfüllt die Flüssigkeit nie mehr den ganzen Raum, sondern bei steigender Temperatur vergrössert sich der Dampfanteil auf Kosten der Flüssigkeit, und noch vor der kritischen Temperatur wird die Dampfdruckkurve unter einem

bestimmten Winkel verlassen, indem die Flüssigkeit vollkommen verschwunden und der Raum homogen mit Dampf erfüllt ist. Weitere Temperaturerhöhung bringt dann, dem Gasgesetz entsprechend, bald eine der Temperatur proportionale Druckzunahme hervor, 6. Je grösser das Volum ist, um so eher wird die Dampfdruckkurve verlassen, 7, 8, 9, und die Gasgesetze treten schliesslich unmittelbar in Wirksamkeit, 10.

31. **Die stetigen Kurven.** Nachdem von James Thomson[1]) im Anschlusse an die Untersuchungen von Andrews die Vermutung ausgesprochen worden war, dass die Stetigkeit im Verlaufe der Isothermen, welche sich bei den Gasen bis zur kritischen Isotherme zeigt, auch bei tieferen Temperaturen theoretisch angenommen werden könne, indem man die beiden homogenen Teile ab und cd (Fig. 14) durch einen S-förmigen Zug verbindet, hat van der Waals[2]) gezeigt, dass aus seiner vervollständigten Formel für den Gaszustand sich nicht nur einfache Beziehungen zwischen den Konstanten der Formel und den kritischen Grössen herleiten lassen, sondern sich auch der von J. Thomson vermutete Verlauf des stetigen Überganges von Dampf und Flüssigkeit ergiebt.

Fig. 14.

Die Berechtigung dieser Ansicht beruht vor allen Dingen darauf, dass es möglich ist, die Zustandskurve der Dämpfe dc über den Punkt d nach oben und die der Flüssigkeiten ab über a nach unten zu verfolgen, also einen Teil dieser Zustände wirklich zu beobachten (I, 297). Nimmt man die theoretische Existenz der ganzen Kurve an, so lässt sich, wie Maxwell und Clausius[3]) gezeigt haben, eine einfache Beziehung zwischen der Lage der Geraden der heterogenen Zustände und der

[illegible] 1872.

[illegible] und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

Wied. Ann. 9, 127. 1879.

Form der theoretischen Kurve aussprechen: **Die Gerade muss so liegen, dass die von ihr und den beiden Schleifen der theoretischen Kurve begrenzten Flächenstücke gleich sind.**

Der Beweis beruht auf dem Satze, dass bei einem isothermen Kreisprozesse keine Wärme in Volumenergie verwandelt werden kann. Denn der verwandelbare Anteil der Wärme ist proportional $\frac{dT}{T}$, wo dT der Unterschied der Temperaturen ist, zwischen denen die betrachtete Maschine arbeitet, und wird Null, wenn $dT = 0$ ist, d. h. wenn die Vorgänge isotherm verlaufen.

Nun denke man sich mit dem Stoffe folgenden Kreisprozess ausgeführt. Wir gehen vom flüssigen Zustande a (Fig. 14) aus und führen den Körper unter dem durch die Kurve abcd angegebenen veränderlichen Drucke homogen in den Zustand d über. Er giebt dabei Volumenergie im Betrage $\int_a^d p\,dv$ ab, welche durch den Flächeninhalt der Figur fabgcde dargestellt wird. Dann führen wir den Stoff heterogen von d nach a längs der Geraden da zurück. Dazu müssen wir Volumenergie zuführen, welche durch das Rechteck edaf gemessen wird und haben den Stoff dann wieder als Flüssigkeit in seinem Anfangszustande a. Die beim Kreisprozess ausgegebene Volumenergie muss nach dem obigen Satze gleich Null sein, folglich Fläche fade = Fläche fabgcde, und folglich auch Fläche abg = Fläche gcd, was zu beweisen war.

Der obige Satz, dass bei konstanter Temperatur im Kreisprozesse keine Wärme in Volumenergie übergehen kann, gilt ebenso für den Übergang der Wärme in andere Energieformen, und ebenso für die Übergänge aller Energiearten ineinander. Er lautet demnach allgemein: **Wird bei einem Kreisprozesse die Intensitätsgrösse irgend welcher Energiearten konstant gehalten, so kann von diesen Energiearten kein Teil in andere Formen übergehen.** Der Beweis dieses allgemeinen Satzes beruht auf der Definition der Intensitätsgrössen und der Unmöglichkeit eines Automobile zweiter Art.

32. **Räumliche Darstellung.** In derselben Weise, wie man durch eine Fläche die Gesamtheit der homogenen und heterogenen Zustände einer flüssig-dampfförmigen Masse in Gestalt einer Fläche in den Koordinaten Druck, Volum und Temperatur darstellen kann, ist dies unter der Voraussetzung des stetigen Überganges möglich. Die „Terrasse“ der heterogenen Zustände in Fig. 11 verschwindet, und an ihrer Stelle entsteht ein Thal, welches an der rechten Seite von einem relativ immer höher werdenden Wall begleitet wird. Wegen der S. 345 dargelegten

Beziehung zwischen den empirischen und theoretischen Isothermen stehen Thal und Wall in einem solchen Verhältnis, dass, wenn man sich ersteres aus der Terrasse ausgeschaufelt denkt, das gewonnene Erdreich gerade genügt, um den Wall anzuhäufen. Fig. 15 stellt die

Fig. 15.

theoretische Zustandsfläche nebst einer Anzahl in ihr liegender Isothermen perspektivisch in schematischer Weise dar.

33. Metastabile und labile Formen. An die eben erwähnte Thatsache, dass sowohl der Punkt b vom Dampfe, wie der Punkt d (Fig. 16) von der Flüssigkeit überschritten werden kann, knüpft sich alsbald die Frage nach dem Betrage der möglichen Überschreitung. Da auf diesem Gebiete nur vereinzelte gelegentliche Beobachtungen, aber keine systematischen Arbeiten vorliegen, so müssen wir uns hier mit Andeutungen begnügen.

Fig. 16.

Aus der Isotherme ergiebt sich, dass die Überschreitung des *Gleichgewichts-*

punktes Dampf-Flüssigkeit beiderseits auf der „theoretischen“ Kurve erfolgt, also über b nach β und über d nach γ, wenn wir uns des Diagramms Druck-Volum bedienen. Es ist dort betont worden, dass an beiden Stellen Überschreitungen experimentell bewerkstelligt werden können.

Wie weit wird man nun bestenfalls auf diesem Wege gelangen? Die Antwort findet sich, wenn man den Wert des Differentialquotienten $\frac{dp}{dv}$ längs der Kurve betrachtet. Von links bis zum Minimum γ ist $\frac{dp}{dv}$ negativ; jedem vergrösserten Druck entspricht ein verkleinertes Volum, und eine Druckvermehrung findet in dem Anwachsen des Gegendruckes infolge des verkleinerten Volums seine natürliche Grenze. Dasselbe gilt von dem rechten Teile der Kurve vom Maximum β bis a. Dies sind in sich stabile Zustände.

Ganz entgegengesetzt verhält sich dagegen der mittlere Teil $\gamma c \beta$. Hier ist $\frac{dp}{dv}$ positiv; die Druckvermehrung bedingt eine Vergrösserung des Volums und die Verminderung eine Verkleinerung. Eine einmal eingeleitete Zustandsänderung begrenzt sich nicht selbstthätig, sondern setzt sich freiwillig fort. Es sind in sich labile Zustände, die, wenn sie einmal hergestellt sein sollten, bei der kleinsten Änderung sich um endliche Beträge, nämlich bis zur Erreichung des stabilen Zustandes verschieben müssen.

Die erst geschilderten Zustände sind also in sich stabil; sie werden aber unmöglich bei Gegenwart der anderen Phase und unterscheiden sich dadurch von den eigentlich stabilen Zuständen, die es unter allen Umständen bleiben. Es ist deshalb nützlich, für sie einen eigenen Namen einzuführen, und es ist schon an früherer Stelle die Bezeichnung metastabil für sie in Vorschlag gebracht worden[1]), welchen Vorschlag ich hiermit mit der eben gegebenen genaueren Kennzeichnung des Begriffes erneuere.

Diese Darlegungen stützen sich auf einen zwar sehr wahrscheinlichen, experimentell aber nur zu einem kleinen Teile nachgewiesenen Verlauf der Druck-Volumkurve, sind also noch einigermassen hypothetischer Natur. Aus ihnen ergiebt sich indessen auch leicht ein experimentelles Kriterium für die Kennzeichnung der beiden Gebiete.

---

[1]) Die Definition der metastabilen Zustände an der angeführten Stelle entbehrt noch der Schärfe, die sich erst später bei genauerer Untersuchung (Ztschr. f. ph. Ch. **22**, 302. 1897) ergeben hat.

Eine metastabile Form ist in sich stabil und verliert diese Eigenschaft nur bei Berührung mit der anderen Phase. Daraus folgt, dass ein Zustand, der experimentell dadurch gekennzeichnet ist, dass er durch keine andere Ursache, als die Berührung mit der anderen Phase umgewandelt wird, als metastabil zu bezeichnen ist, während ein Zustand, bei welchem die Umwandlung auch bei nachweisbarer Abwesenheit der anderen Phase „freiwillig" eintritt, dem labilen Gebiet angehört.

Dabei ist zu bemerken, dass weder die Umwandlung aus dem metastabilen Zustande bei Berührung mit der stabilen Phase, noch auch die freiwillige Umwandlung der labilen Phase eine zeitlose Augenblicksreaktion ist. Vielmehr erfordern beide Vorgänge Zeit, und diese kann sich je nach Umständen von Bruchteilen einer Sekunde auf Stunden, Tage, ja Jahre und Jahrhunderte ausdehnen.

Die Eigentümlichkeiten des metastabilen Gebietes ergeben sich aus der Betrachtung der räumlichen Fig. 15.

Wird einerseits die tiefste Thallinie, andererseits die Kammlinie des Dammes nach links auf die p-T-Ebene projiziert, so entstehen zwei Kurven, welche die Dampfdrucklinie oben und unten begleiten, ihr mit steigender Temperatur näher kommen und sich im kritischen Punkte mit ihr vereinigen. Diese beiden Kurven begrenzen das metastabile Gebiet, das sich an die Dampfdruckkurve nach unten für die Flüssigkeiten, nach oben für die Dämpfe anschliesst. Innerhalb der beiden Grenzkurven kann jeder Punkt sowohl einer Flüssigkeit wie einem Gase zukommen, denn jede Senkrechte aus diesem Gebiete schneidet die Fläche dreimal, einmal im Flüssigkeitsteile, sodann im „unmöglichen" Teile, dem linken Abhange des Walles, und schliesslich am rechten Abhange, im Dampfteile. Ausserhalb des eingeschlossenen Gebietes giebt es oben nur Flüssigkeit, unten nur Gas.

Von diesen Bemerkungen ist die wichtigste die, dass in der Nähe des kritischen Punktes die Breite des metastabilen Gebietes sich vermindert, um bei diesem selbst gleich Null zu werden. Dies besagt, dass Überkaltungserscheinungen dort nicht möglich sind. In der That liegt der gebräuchlichen Methode, die kritische Temperatur durch Erhitzen eines zu etwa $^3/_5$ mit der Flüssigkeit gefüllten Röhrchens bis zur Homogenität und Beobachten der ersten Nebelbildung beim langsamen Abkühlen die Voraussetzung zu Grunde, dass unter solchen Umständen keine Verzögerungen auftreten. Der Umstand, dass man auf diese Weise wirklich zu übereinstimmenden Zahlen gelangt, beweist,

dass, falls hier Überkaltungen überhaupt auftreten können, sie jedenfalls unmerklich gering sind.

Umgekehrt wird das metastabile Gebiet um so breiter und die Möglichkeit einer Überschreitung des Gleichgewichtspunktes flüssig-dampfförmig um so ausgedehnter, je weiter der Zustand vom kritischen entfernt ist. Wir werden von dieser Bemerkung an späterer Stelle Gebrauch machen.

34. **Das Temperaturgesetz des Dampfdruckes.** Die Beziehung, welche zwischen der Temperatur und dem Dampfdrucke besteht, lässt sich allgemein nicht formulieren (I, 312); wohl aber kann man eine ganz allgemeine Formel für die differentielle Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur aufstellen. Sie lässt sich auf ganz dieselbe Weise ableiten, wie der Ausdruck für die Änderung des chemischen Gleichgewichts mit der Temperatur; nur wird durch den Umstand, dass bei einer isothermen Änderung der Druck konstant bleibt, wenn Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen, die Formel wesentlich einfacher. Für einen Kreisprozess zwischen zwei unendlich nahen Isothermen haben wir $dv.dp = d\eta.dT$, und da die Änderung des Volums v der der Entropie η (Verdampfungswärme dividiert durch die Temperatur) auch über endliche Strecken in diesem Falle proportional ist, so können dv und $d\eta$ durch V und S ersetzt werden, wo V eine beliebige endliche Zunahme und S die entsprechende endliche Entropieänderung bedeutet. Für letztere kann Q/T gesetzt werden, wo Q die Verdampfungswärme ist, und wir erhalten die wohlbekannte Formel

$$dp/dT = Q/TV.$$

Diese Formel ist allgemein; bezieht man sie auf einen Fall, in welchem der Dampf den Gasgesetzen gehorcht, so kann (unter Vernachlässigung des verschwindenden Flüssigkeitsvolums) $pV = RT$ gesetzt werden. Substituiert man V aus der Gasgleichung und beachtet, dass $dp/p = d \ln p$ ist, so erhält man die Formel in der Gestalt

$$d \ln p/dT = Q/RT^2,$$

welche der auf S. 313 ganz ähnlich ist.

In der Formel müssen, der Ableitung gemäss, Q und R auf gleiche Mengen bezogen werden, am rationellsten auf ein Mol des betrachteten Stoffes. Dann hat R den bekannten Wert 2 cal/T und Q ist die molekulare Dampfwärme.

Für die Integration der Formel gelten ganz dieselben Bemerkungen, wie für die der ähnlichen Formel auf S. 314; da Q eine meist unbekannte Funktion der Temperatur ist, ... allgemein

angebbar. Der an früherer Stelle (S. 339) hervorgehobene wesentliche Einfluss, den die Natur der Flüssigkeit auf den Verlauf der Dampfdruckkurve übt, tritt in der Gestalt zu Tage, dass dieser von dem Werte Q abhängig ist; nun muss offenbar jeder durch die Temperatur bedingte Einfluss auf die Beschaffenheit der Flüssigkeit sich durch eine entsprechende Änderung der Verdampfungswärme geltend machen, indem z. B. ein in der Flüssigkeit unter Wärmebindung verlaufender Vorgang die Verdampfungswärme um einen gleichen Betrag vermehrt und umgekehrt.

Bezüglich Q ist noch zu bemerken, dass darunter die gesamte Verdampfungswärme, eingeschlossen die dabei geleistete äussere Arbeit, zu verstehen ist, wie aus der Ableitung sich ergiebt. Für manche Betrachtungen ist es bequemer, an Stelle des Druckes die Konzentration der Dampfphase in der Formel zu haben; man hat dann, wie früher,

$$c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$$

$$\ln c = \ln p - \ln R - \ln T$$

$$d \ln c = d \ln p - d \ln T = d \ln p - \frac{dT}{T},$$

und substituiert man dies in die Gleichung für dp, so folgt

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} - \frac{1}{T} = \frac{Q - RT}{RT^2} = \frac{q}{RT^2}.$$

Hier hat wieder $Q - RT$ die Bedeutung der gesamten latenten Wärme, vermindert um die für die Bildung eines Mols Dampf ausgegebene Volumenergie $pv = RT$, d. h. der sogenannten inneren Verdampfungswärme. Diese Wärme ist die zur Bildung eines Mols Dampf in einen vorhandenen leeren Raum erforderliche Wärme. Was diesen Ausdruck wichtig macht, ist die Thatsache, dass bei der Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel praktisch dieser Fall eintritt, indem das Lösungsmittel für den Stoff ein Vakuum darstellt; auch ist in diesem Falle die Konzentration die der Messung unmittelbarer zugängliche Grösse, als der (osmotische) Druck.

Als Einheit der Konzentration dient gemäss der Definition $c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$ ein Mol im Kubikcentimeter. In der obenstehenden Formel ist die Einheit ohne Belang, da $d \ln c$ von ihr unabhängig ist.

Die experimentelle Prüfung des Dampfdruckgesetzes hat zu wiederholten Malen, insbesondere an den bestbekannten Grössen des Wasserdampfes stattgefunden. *Da an späterer* Stelle über die Prüfung der-

selben Gleichung bei chemischen Vorgängen (dem Dampfdruck krystallwasserhaltiger Salze) zu berichten ist, darf auf die eingehende Mitteilung der auf die gewöhnlichen Dämpfe bezüglichen Arbeiten verzichtet werden.

35. **Eine Verallgemeinerung.** Das gleiche einfache Gesetz der Dampfdruckkurve besteht, ob die Flüssigkeit, die sich in Dampf verwandelt, einheitlich oder ein Gemisch aus mehreren hylotropen Formen eines Stoffes ist. Auch ist es ohne Belang, ob der Dampf einheitlich oder ein Gemisch ist. Solche Fälle sind an der Essigsäure und am Stickstoffhyperoxyd mit besonderer Rücksichtnahme auf diese Frage von Ramsay[1]) geprüft worden, indem er die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur sowohl auf statischem, wie auf dynamischem Wege (I, 307) an ihnen bestimmte; die Ergebnisse beider Methoden, die sich durch einen sehr grossen Unterschied in der Zeit, die für die Einstellung des Gleichgewichts geboten wird, unterscheiden, waren gleich. Dies beweist zunächst, dass der einheitliche Zustand der beiden Phasen keine Bedingung für die Geltung des Dampfdruckgesetzes ist[2]); es beweist ferner, dass die Geschwindigkeit der Reaktion, die zum Gleichgewicht in den beiden Phasen führt, in diesen Fällen sehr gross ist.

Wir haben es in einem solchen einfachsten Falle mit vier verschiedenen Gleichgewichten zu thun, von denen aber nur drei unabhängig voneinander sind. Seien A und B die beiden Formen in der Flüssigkeit, a und b dieselben im Dampf, so müssen Gleichgewichte bestehen zwischen A und B in der Flüssigkeit, a und b im Dampf, zwischen A und a in beiden Phasen und ebenso zwischen B und b. Nun denke man sich, das Gleichgewicht zwischen A und B in der Flüssigkeit habe sich hergestellt; dann sendet die Flüssigkeit a und b als Dampf aus, und zwar in Mengen, die von dem Verhältnis A:B abhängen. Das Verhältnis a:b ist dadurch fest bestimmt. Andererseits muss zwischen a und b Gleichgewicht unabhängig von der Anwesenheit der Flüssigkeit bestehen, und man kann leicht einsehen, dass dies Gleichgewicht nicht verschieden sein kann von dem, das durch das

[1]) Phil. Trans. **1**, 109. 1886; Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 243. 1887.

[2]) Der Begriff der nicht einheitlichen Flüssigkeit muss hier in genau dem Sinne genommen werden, in welchem er gebraucht wird. Bei den hier betrachteten Gleichgewichten hat jede Phase, sie sei chemisch einheitlich oder nicht, immer dieselbe elementaranalytische Zusammensetzung, und wir werden später sehen, dass eine solche Gleichheit der Zusammensetzung der beiden Phasen auch für Gleichgewichte höherer Ordnung die Bedingung für die Geltung des Dampfdruckgesetzes ist. Eine nicht einheitliche Flüssigkeit im Sinne dieses Kapitels ist also eine solche, die aus einem Gemisch von Isomeren besteht, die sich ineinander verwandeln können.

Verhältnis der beiden Dampfdrucke gegeben ist. Denn wäre es verschieden, so könnte man durch abwechselnde Verbindung der Dampfphase mit der flüssigen und Trennung von ihr endliche Druckänderungen im Dampfe bei konstanter Temperatur erzeugen und diese zu einem Automobile zweiter Art verwerten. Folglich sind Verschiedenheiten der beiden Gleichgewichte nicht möglich.

Unterscheiden wir die Gleichgewichtskoëffizienten durch die entsprechenden Stoffbezeichnungen als Indices, so haben wir, wenn wir die obige Überlegung in Formeln[1]) ausdrücken:

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB}, \quad \frac{c_A}{c_a} = k_{Aa}, \quad \frac{c_B}{c_b} = k_{Bb}, \quad \frac{c_a}{c_b} = k_{ab},$$

und hieraus ergiebt sich alsbald

$$\frac{k_{Aa}}{k_{Bb}} = \frac{k_{AB}}{k_{ab}}.$$

Diese Formel zeigt, dass von den vier Koëffizienten nur drei unabhängig sind.

Ganz ähnliche Überlegungen gelten für den Fall, dass mehr als zwei verschiedene Formen vorliegen. Hier ist die Zahl der Koëffizienten n^2, von ihnen sind aber wieder nur $2n-1$ unabhängig, und die übrigen lassen sich als Funktionen von ihnen darstellen.

36. **Zweiphasiges Gleichgewicht. Zweiter Fall: Fester Körper und Dampf.** Was in den vorigen Paragraphen über die Gesetze des Gleichgewichts zwischen einer flüssigen und einer Dampfphase gesagt worden ist, lässt sich fast ohne Änderung für den Fall des festen Körpers wiederholen. Auch hier besteht ein nur von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht zwischen beiden Phasen, mit anderen Worten eine Dampfdruckkurve, und zwar unabhängig davon, ob es sich um eine Verdampfung ohne (nachweisbare) chemische Änderung handelt, oder um einen mit chemischer Umwandlung verbundenen Vorgang.

Die Feststellung des Dampfdruckgesetzes bei festen Körpern ist erst etwas später erfolgt, als bei Flüssigkeiten; die ersten genaueren Messungen rühren hier wohl von Regnault her.

Dass auch bei chemischen Umwandlungen unter ähnlichen Umständen ein Gesetz bestimmten Druckes gilt, ist nicht an dem einfachen

[1]) Um die Zeichen nicht zu sehr zu belasten, ist die Andeutung der möglichen Exponenten unterlassen worden. Ferner ist zu betonen, dass die Grössen c_A und c_B wirksame Mengen und nicht *rohe Konzentrationen* (S. 332) bedeuten sollen.

Falle des Gleichgewichts erster Ordnung zuerst nachgewiesen worden, sondern an dem etwas verwickelteren zweiter Ordnung, und zwar zuerst durch Wiedemann und Debray an krystallwasserhaltigen Salzen und am Calciumcarbonat. Da die Grundlinien der Geschichte dieses Gegenstandes bereits (S. 82) mitgeteilt worden sind, so kann die eingehendere Schilderung des Streites um die Frage, ob es einen konstanten Dissociationsdruck giebt oder nicht, auf das entsprechende Kapitel verschoben werden. An dieser Stelle soll nur über die hergehörigen Versuche berichtet werden, die zu einer Zeit angestellt worden sind, wo das Gesetz des bestimmten Dissociationsdruckes bereits eine ziemlich allgemeine Anerkennung gefunden hatte.

Gegenüber den Gleichgewichten Flüssigkeit—Dampf liegen hier die Verhältnisse in der Richtung einfacher, dass ein fester Körper immer einheitlich sein muss, was bei Flüssigkeiten nicht der Fall war.

37. **Cyan und Paracyan.** Der erste klare Fall eines Gleichgewichts erster Ordnung zwischen einem festen Körper und seinem dampfförmigen Umwandlungsprodukte ergab sich bei der Untersuchung der Umwandlung des Paracyans in Cyan. Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids bleibt, wie bekannt, ein schwarzbraunes Pulver im Gefäss, welches die Zusammensetzung des Cyans hat, sich bei starkem Erhitzen allmählich in dieses verwandelt und als ein polymeres Cyan $(CN)^n$ aufgefasst werden muss. Erhitzt man dasselbe in einem leeren, mit einem Manometer verbundenen Raume längere Zeit auf konstante Temperatur, so entwickelt sich, wie Troost und Hautefeuille[1]) gefunden haben, so lange Cyangas, bis der leere Raum bis zu einem bestimmten Drucke gefüllt ist. Dieser Druck verhält sich ganz wie der Dampfdruck über einem festen oder flüssigen Stoffe; er ist von der Menge des Paracyans unabhängig und wächst schnell mit steigender Temperatur. Es wurden folgende Zahlen gemessen:

Temperatur	Druck
502°	5·4 cm
506	5·6
559	12·3*
575	12·9*
587	15·7
599	27·5*
601	31·8
629	86·3*
640	131·0

[1]) C. r. 66, 795. 1868.

Für die mit einem * bezeichneten Messungen war das Paracyan aus Cyansilber, für die anderen aus Cyanquecksilber hergestellt worden.

Die Messungen werden durch den Umstand gestört, dass von 550° ab ein Teil des Cyans in Stickstoff und Kohle, oder eine kohlereiche Stickstoff-Kohlenstoffverbindung zerfällt. Der scheinbare Druck wird alsdann viel grösser durch den freigewordenen Stickstoff; der Teildruck des Cyans dagegen folgt nach wie vor dem Gesetze des bestimmten Zersetzungsdruckes. Um diesen Teildruck zu bestimmen, muss man das Gas (durch Behandeln mit Kali) analysieren.

Ebenso, wie Paracyan in Cyan übergeht, verwandelt sich auch das letztere in Paracyan, wie Troost und Hautefeuille durch unmittelbare Versuche gezeigt haben. Die Umwandlung findet schon bei 350° statt, ist aber ausserordentlich langsam; bei 440° verläuft sie etwas schneller, die zweckmässigste Temperatur liegt bei etwa 500°, dort, wo das Paracyan eben einen merklichen Zersetzungsdruck zu zeigen beginnt.

38. **Cyansäure.** Die vorstehenden Betrachtungen sind zur Deutung der Erscheinungen wesentlich, welche Troost und Hautefeuille[1]) an der Cyansäure beobachtet haben. Wie schon Wöhler gefunden hat, verwandeln sich die Cyanursäure und das Cyamelid bei höherer Temperatur in Cyansäuredampf, welchen man beim schnellen Abkühlen auf 0° als flüssige Cyansäure kondensieren kann, die sich ihrerseits wieder bei etwas höherer Temperatur alsbald in Cyamelid umsetzt. Troost und Hautefeuille fanden, dass aus Cyansäuredämpfen oberhalb 150° sich nur Cyanursäure in krystallinischer Form absetzt, während unter 150° sich der Cyansäuredampf zu Cyamelid verdichtet.

Der Druck des Cyansäuredampfes ist derselbe, ob er aus Cyanursäure oder Cyamelid entwickelt wird. Diese Thatsache sieht auf den ersten Blick unwahrscheinlich aus, da ja vorausgesetzt werden muss, dass beide Stoffe ganz verschiedene Umwandlungsdrucke besitzen; sie erklärt sich indessen aus der oben erwähnten Thatsache, dass sich oberhalb 150°, wo die Messungen ausgeführt wurden, aus den Dämpfen Cyanursäure abscheidet. Es bildet sich also ausschliesslich Cyanursäure, und nur deren Umwandlungsdruck, nicht der des Cyamelids, ist gemessen worden.

Oberhalb 350° zerfällt der Cyansäuredampf allmählich unter dem [illegible], so dass die Messungen nicht darüber hinaus geführt [illegible] beobachteten Zahlen sind:

Temperatur	Druck
160°	5·6 cm
170	6·8
180	9·4
195	12·5
215	15·7
227	19·0
256	28·5
330	74·0
350	120·0

Die beiden letzten Messungen sind ausgeführt worden, indem man von gasförmiger Cyansäure ausging, die sich bei 330° und 350° sehr schnell in Cyanursäure verwandelt, bis sich der konstante Druck hergestellt hat. So kann man in einen auf 350° erhitzten Ballon beliebige Mengen Cyansäuredampf hineinpumpen, ohne dass der Druck von 120 cm überschritten wird, indem jeder Überschuss sich alsbald als Cyanursäure absetzt. Hier tritt die Analogie der polymeren Umwandlung mit der Dampfbildung, resp. -verdichtung besonders deutlich hervor.

39. **Phosphor.** Noch deutlicher treten die Einflüsse des Zustandes der festen, bez. flüssigen Phase auf den Dampfdruck beim Phosphor zu Tage. Schrötter, der Entdecker des roten Phosphors, hatte bereits ermittelt, dass der rote Phosphor, welchen er durch längeres Erhitzen von gelbem auf 260° darstellte, bei höherer Temperatur wieder in gelben übergehen kann. Die Verhältnisse dieses Überganges wurden dann genauer von W. Hittorff[1]) untersucht. Dieser stellte zunächst fest, dass der rote Phosphor wie jeder flüchtige Stoff sich bei bestimmten Temperaturen in Dampf verwandelt, bis dieser eine gewisse Dichte angenommen hat; der Dampf verdichtet sich bei schneller Abkühlung als gelber Phosphor. Beim Siedepunkt des Quecksilberchlorids, 307°, liess sich die Umwandlung eben nur beobachten, darüber hinaus wurde sie deutlich. Die Bildung des Dampfes erfolgt sehr langsam.

Der rote Phosphor bildet sich aus dem gelben nicht nur, wie Schrötter angab, bei 260°, sondern viel schneller bei höheren Temperaturen. Bei 300° ist die Umwandlung so schnell, dass die Temperatur durch die dabei frei werdende Wärme, 273 K nach Favre und Silbermann, bis über 400° steigen kann. Da der gelbe Phosphor bei 260° siedet, muss dieser Versuch unter Druck ausgeführt werden.

Da der gelbe Phosphor schon bei 260° sich in Dampf verwandelt, roter Phosphor aber bei 358° nur einen Dampfdruck von 3·1 cm nach

[1]) *Pogg.* **126**, 193. 1865.

Hittorffs Messungen zeigt, so erwartete dieser, dass in einer Röhre, welche an einem Ende gelben Phosphor bei 255° enthielt, an dem anderen Ende, welches auf 358° erhalten wurde, roter Phosphor sich absetzen müsse. Es wäre das eine Destillation von einer kälteren zu einer wärmeren Stelle. Der Versuch gelang nicht. Er ist indessen später in etwas anderer Form von Troost und Hautefeuille[1]) angestellt worden; bei einem Drucke, unter welchem sich bei 324° gelber Phosphor in Tröpfchen absetzte, bekleidete sich das auf 350° gehaltene Ende derselben Röhre mit rotem Phosphor.

Bei der Umwandlung des gelben Phosphors in roten hat Hittorff viel grössere Dampfdrucke bei denselben Temperaturen erlangt, als der rote Phosphor erkennen liess. G. Lemoine zeigte später, dass dies nur daran liegt, dass Hittorff die Erhitzung nicht lange genug fortgesetzt hatte. In einer sehr ausgedehnten Arbeit[2]) stellte Lemoine die Einzel-

Fig. 17.

heiten der Umwandlung genauer fest. Er zeigte, dass, wenn man bei 440°, der Temperatur des siedenden Schwefels, in einen gegebenen Raum verschiedene Mengen roten Phosphors bringt, dieser sich langsam in Dampf verwandelt, dessen Dichte mit der Menge des Phosphors zunimmt, bis sie einen konstanten, bei etwa 4·59 g im Liter liegenden Wert erreicht, welcher bei weiterer Vermehrung des Phosphors nicht zunimmt. Wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so nimmt dieser Grenzwert allmählich etwas ab, um bei 3·7 bis 4·0 g im Liter wieder konstant zu werden.

Erhitzt man gelben Phosphor, so ist zunächst der Dampfdruck viel grösser; er nimmt aber, während der gelbe Phosphor sich schnell in roten verwandelt, beständig ab, und schliesst mit einem konstanten Endwert, welcher von dem des roten Phosphors nicht verschieden ist. e Fig. 17 zeigt den Verlauf beider Erscheinungen in der

1874.
-371.

Zeit; die Kurve G gehört dem gelben, R dem roten Phosphor zu. Zuerst ist G weit über R, dann kreuzen sich beide, um schliesslich zusammenzufallen.

Die Versuche von G. Lemoine wurden von Troost und Hautefeuille[1]) in Bezug auf den Einfluss der Temperatur erweitert. Sie bestimmten den Dampfdruck des gelben wie des roten Phosphors wie folgt:

Temperatur	Gelber Phosphor	Roter Phosphor
360°	3·2 Atm.	0·12 Atm.
440	7·5	1·75
487	—	6·8
494	18·0	—
503	21·9	—
510	—	10·8
511	26·2	—
531	—	16·0
550	—	31·0
570	—	56·0

Der gelbe Phosphor konnte nicht über 511° hinaus untersucht werden, weil er sich zu schnell in roten verwandelte.

Troost und Hautefeuille vergleichen die Erscheinungen am Phosphor mit denen an der Cyansäure. Diese hat, wie der gelbe Phosphor, schon bei niederen Temperaturen einen beträchtlichen Dampfdruck, verwandelt sich aber sehr leicht in Cyamelid, wobei der Dampfdruck stark abnimmt, wie der gelbe Phosphor in roten übergeht. Bei höheren Temperaturen erhält man daher schliesslich den „Umwandlungsdruck“ (tension de transformation) der schwerflüchtigen Form.

Der ganze Komplex der vorbeschriebenen Erscheinungen lässt sich leicht übersehen, wenn man daran festhält, dass das Gleichgewicht zwischen Dampf und rotem, resp. gelbem Phosphor von seiner Natur, die seine wirksame Masse bestimmt, abhängig ist. Namentlich erklärt sich dadurch die allmähliche Abnahme des Grenzwertes von 4·5 auf 3·7 g im Liter, welche Lemoine beobachtet hatte. Troost und Hautefeuille haben (a. a. O.) nachgewiesen, dass der rote Phosphor, der bei verschiedenen Temperaturen entstanden ist, auch verschiedene Eigenschaften, z. B. verschiedenes spezifisches Gewicht und verschiedene Oxydationswärme besitzt. Der von Lemoine benutzte Phosphor war der käufliche, bei 250° bis 270° dargestellte; seinem Dampfdruck entspricht die Zahl 4·5 g im Liter. Allmählich verwandelt er sich bei 440° in die bei dieser Temperatur entstehende Modifikation mit anderer wirksamen Menge, und

[1]) A. ch. ph. (5) 2, 145. 1874.

demgemäss nimmt der Dampfdruck ab. Geht man dagegen von gelbem Phosphor aus, so entsteht von vornherein die letzte Modifikation, und der Überdruck dauert nur so lange, bis der überschüssige Dampf sich in roten Phosphor umgewandelt hat. Daher rührt die eigentümliche Kreuzung der Kurven der Fig. 17.

Die ganze Erscheinung ist also nicht ein Gleichgewicht zwischen gelbem und rotem Phosphor, sondern eines zwischen rotem, resp. gelbem Phosphor und Phosphordampf. Die Beziehungen, welche zwischen der festen und der flüssigen Form bestehen, werden alsbald für sich erörtert werden. Die zuweilen aufgeworfene Frage, ob der Dampf roter oder gelber Phosphor in Dampfform sei, ist müssig; sie hat nicht mehr Sinn als die Frage, ob Wasserdampf unter Null Grad Wasserdampf oder Eisdampf sei. Er ist keines von beiden.

40. **Anwendung der Dampfphase zur Ermittelung der wirksamen Menge.** Wendet man den allgemeinen Satz, dass wenn A mit B im Gleichgewicht ist, und B mit C, auch zwischen A und C Gleichgewicht besteht, auf die bisher besprochenen Fälle an, so gelangt man zu einem wichtigen, bisher kaum angewendeten Verfahren, um die wirksame Menge solcher Formen zu ermitteln, bei welchen es nicht mehr gestattet ist, sie der Konzentration proportional zu setzen. Der oben erwähnte Satz besagt nämlich, dass von zwei Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind, jede die andere in beliebigen Gleichgewichten vertreten kann, ohne den Zustand zu ändern, also die gleiche wirksame Menge hat.

So ist beispielsweise die Konzentration des gesättigten Wasserdampfes innerhalb der Temperaturen, bei denen für diesen die Gasgesetze noch anwendbar sind, ein unmittelbares Mass für die wirksame Menge des Wassers bei gleicher Temperatur. Dient als Einheit der Konzentration ein Mol im Kubikcentimeter, so ergiebt sich aus dem Dampfdruck die Konzentration des Dampfes und damit die wirksame Menge des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zu

$$c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}.$$

In dieser Gleichung ist, wenn der Druck in g auf 1 cm^2 ausgedrückt ist, $R = 84688$ zu setzen (I, 165). Misst man p in cm Quecksilber, so ist die Zahl mit der Dichte des Quecksilbers, 13·596, zu dividieren, und wir haben

$$c = \frac{p_{cm}}{6229\,T}.$$

Hiernach ist beispielsweise die wirksame Menge des Wassers bei Temperaturen zwischen 0° und 45° gleich 273° bis 318° abs. (vgl. I, 310).

Temperatur	Druck	Wirksame Menge
0°	0·460	$2·70 \times 10^{-7}$
5	0·651	3·76 „
10	0·914	5·18 „
15	1·267	7·06 „
20	1·736	9·50 „
25	2·352	12·67 „
30	3·151	16·70 „
35	4·178	21·78 „
40	5·487	28·80 „
45	7·136	36·03 „

Sie nimmt also in diesem Gebiet im Verhältnis 1 : 13 zu.

Bemerkenswert ist an diesen Zahlen die grosse Veränderlichkeit mit der Temperatur. Wenn trotzdem, wie wir später sehen werden, häufig der Einfluss der Temperatur auf Gleichgewichte zwischen flüssigen Stoffen (z. B. bei der Esterbildung) nur gering ist, so liegt das daran, dass dieser Einfluss bei den verschiedenen flüchtigen Stoffen ziemlich gleich ist. Dies drückt sich in der Thatsache aus, dass die Dampfdrucke verschiedener Stoffe bei wechselnden Temperaturen einander angenähert proportional bleiben. Für Stoffe mit gleichen kritischen Temperaturen würden sogar, falls die van der Waalssche Beziehung der korrespondierenden Zustände (I, 303) zutrifft, die Dampfdrucke bei allen Temperaturen in demselben Verhältnis stehen, und bei ihnen würden demnach auch die wirksamen Mengen unabhängig von der Temperatur dasselbe Verhältnis behalten.

Hierdurch gewinnen die allgemeinen und besonderen Eigentümlichkeiten der Dampfdrucke ein neues Interesse für die Lehre vom chemischen Gleichgewicht. Doch sei wiederholt erinnert, dass aus den Dampfdrucken die wirksamen Mengen nur innerhalb der Gebiete berechenbar sind, wo die Anwendung der Gasgesetze noch zulässig ist.

Eine weitere wichtige Anwendung dieser Betrachtungen ist die, dass sie uns die wirksame Menge eines in Dampf- oder Gasform übergehenden Stoffes auch in solchen Fällen kennen lehrt, wo er sich in Verbindungen, Lösungen oder Gemischen befindet.

In solchen Fällen pflegt der Dampfdruck (bez. der Dissociationsdruck) von dem des reinen Stoffes verschieden und zwar meist kleiner zu sein. Da aber für den Gaszustand die Proportionalität zwischen Konzentration und wirksamer Menge gilt, so ergiebt sich das Verhältnis der wirksamen Mengen gleich dem der Dampfkonzentrationen, und die Messung des Einflusses, den irgend eine Zustandsänderung auf den Dampf- oder Dissociationsdruck eines Stoffes hat, ist dadurch eine Messung des Ein-

flusses dieser Änderung auf seine wirksame Menge, mit der er sich in beliebigen Gleichgewichten bethätigt.

So werden wir beispielsweise schliessen können, dass durch Auflösen indifferenter Stoffe die wirksame Menge einer Flüssigkeit vermindert wird, da sich der Dampfdruck dabei vermindert. Und weiter ist zu folgern, dass äquimolekulare Mengen fremder Stoffe die wirksame Menge des Lösungsmittels um gleich viel vermindern, unabhängig von ihrer Natur, und dass die verhältnismässige Verminderung durch die Formel $\frac{n}{N+n}$ gegeben ist, wo n die Zahl der Mole des gelösten Stoffes und N die des Lösungsmittels ist. Denn alle diese Gesetze gelten für den Dampfdruck.

In dem vorliegenden Kapitel ist nur Gelegenheit, von dem ersten Teil dieser Betrachtungen, der sich auf die notwendige Gleichheit des Dampfdruckes in koëxistenten flüssigen oder festen Phasen bezieht, Gebrauch zu machen. Der weitere Satz, der sich auf verschiedene Konzentrationen der Dampfphase bezieht, kommt erst im folgenden Kapitel zur Geltung; doch war schon an dieser Stelle auf die Bedeutung dieser Betrachtungen hinzuweisen. Ebenso kann erst an späterer Stelle dargelegt werden, wie in Fällen, wo ein messbarer Dampfdruck nicht vorhanden ist, die Bestimmung der Löslichkeit an seine Stelle treten kann.

41. **Halbdurchlässige Scheidewände.** Geben wir die bisher stets festgehaltene Voraussetzung auf, dass in allen Phasen der Druck den gleichen Wert hat, so gelangen wir zu Betrachtungen, die für eine Anzahl von Erscheinungen so aufklärend sind, dass ihre Verfolgung wohl gerechtfertigt erscheint.

Die Möglichkeit, den Druck in zwei angrenzenden Phasen verschieden zu erhalten, beruht auf der Anwendung halbdurchlässiger Scheidewände (I, 655) im weitesten Sinne, und wir wollen eine halbdurchlässige Scheidewand allgemein als eine Vorrichtung definieren, durch welche wir Druckunterschiede zwischen zwei Phasen herstellen können, ohne den Stoffverkehr zu hindern. In späteren Erörterungen werden wir den Fall betrachten, wo auch Hinderung des Stoffverkehrs für einige der vorhandenen Stoffe vorhanden ist; gegenwärtig haben wir es nur mit einem einzigen Stoffe in verschiedenen Formen zu thun und müssen für diesen Durchlässigkeit fordern.

Die wesentlichste Änderung, welche durch die Einführung halbdurchlässiger Wände in die bisherigen Betrachtungen kommt, beruht auf dem Umstande, dass solche Gebilde einen Freiheitsgrad mehr besitzen, als ihnen nach der Phasenregel zukommen würden. Denn die

Phasenregel ist unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass keine Druckverschiedenheit zwischen den Phasen möglich ist; durch die unabhängige Existenz zweier verschiedener Drucke im Gebilde ist eine Veränderliche mehr zugelassen.

In dem zweiphasigen Gebilde Flüssigkeit:Dampf sind beim Vorhandensein einer halbdurchlässigen Wand demnach noch zwei Freiheitsgrade vorhanden, und wir werden bei einer gegebenen Temperatur noch eine einfache Unendlichkeit von Zuständen je nach dem Werte des Druckes an der Scheidewand erwarten können.

Eine Vorstellung von der Herstellbarkeit einer Scheidewand, welche Dampf durchlässt, Flüssigkeit aber nicht, erhalten wir, wenn wir Quecksilber durch ein feinmaschiges Gewebe abschliessen. Auf eine derartige Wand können wir beliebige Drucke bis zu einem Höchstbetrage, der der Weite der Maschen umgekehrt und der Oberflächenspannung direkt proportional ist, ausüben, ohne dass Quecksilber durchtritt, während der Dampf frei austreten kann. Allgemein wird eine feinporige Wand aus einem Stoff, der von der Flüssigkeit nicht benetzt wird, als halbdurchlässige Wand in unserem Sinne wirken können. Ebenso kann eine feinporige Wand aus einem von der Flüssigkeit benetzten Stoffe dienen, um negative Drucke bis zu einem bestimmten Höchstbetrage, der der Porenweite umgekehrt und der Oberflächenspannung direkt proportional ist, in der Flüssigkeit zu erzeugen, ohne dass notwendig Dampfbildung im Innern der Flüssigkeit auftritt, während doch die Dampfbildung nach aussen nicht verhindert ist.

In beiden Fällen kommt die Wirkung solcher Scheidewände durch die Oberflächenspannung zu stande, und der Erfolg ist oft in solchem Sinne ausgesprochen worden, dass der Dampfdruck von konvexen Oberflächen grösser, von konkaven kleiner ist, als von ebenen. Indessen hat die Form der Oberfläche unmittelbar nichts mit dem Dampfdruck zu thun, sondern nur etwas mit dem hydrostatischen Druckunterschied durch kapillare Erhebung, bez. Niederdrückung, und dieser Druckunterschied ist die Ursache der Verschiedenheit des Dampfdruckes in dem gedrückten und dem nicht gedrückten Teil.

Eine Vorstellung von dem Sinne, in welchem sich das Gleichgewicht Flüssigkeit:Dampf durch Pressung[1]) der Flüssigkeit ändert, er-

[1]) Mit Pressung werde ich hier und später den mittels halbdurchlässiger Scheidewände ausgeübten besonderen Druck bezeichnen, um ihn vom allgemeinen Druck zu unterscheiden. Das Wort soll an die Wirkung der gewöhnlichen Obst- oder Weinpresse erinnern, bei der der feste Teil des Pressgutes einen Druck erfährt, während die Flüssigkeit frei austreten kann.

halten wir, wenn wir uns überlegen, dass durch die Pressung die wirksame Menge der Flüssigkeit vermehrt wird. Die Folge muss sein, dass auch die wirksame Menge des Dampfes zunimmt, bis wieder Gleichgewicht vorhanden ist. Durch Pressung der Flüssigkeit muss also ihr Dampfdruck zunehmen.

Ebenso muss durch negative Pressung das Volum der Flüssigkeit vermehrt, ihre wirksame Menge und somit auch der Dampfdruck vermindert werden.

Zur quantitativen Berechnung bedienen wir uns einer im wesentlichen von Poynting [1]) angegebenen Methode.

Wir denken uns die Flüssigkeit in einer senkrechten Röhre enthalten, die unten mit einer halbdurchlässigen Platte abgeschlossen ist. In einem leeren Raume wird sich dies Gebilde so ins Gleichgewicht setzen, dass oben und unten der Dampfdruck um ebensoviel verschieden ist, als der hydrostatische Druck der Dampfsäule ausmacht, deren Höhe gleich der der Flüssigkeitssäule ist (vgl. I, 728). Die Flüssigkeit ist oben und unten nur dadurch verschieden, dass sie unten durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule zusammengepresst ist, und wir schliessen daraus, dass der Dampfdruck einer Flüssigkeit, etwa Wasser, mit dem äusseren Druck wächst, unter dem sie steht. Der Betrag ergiebt sich folgendermassen.

Sei h die Höhe der Säule, v das spezifische Volum der Flüssigkeit, V das des Dampfes, π der Dampfdruck der gepressten, p der der ungepressten Flüssigkeit, so ist der Dampfdruckunterschied zunächst

$$\pi - p = \frac{h}{V}.$$

Ferner ist die hydrostatische Pressung P der Flüssigkeit, durch welche die Dampfdruckzunahme bewirkt worden ist,

$$P = \frac{h}{v}.$$

Eliminiert man hiermit h aus der vorigen Gleichung, so folgt

$$\pi - p = P\frac{v}{V}.$$

Die Dampfdruckvermehrung ist gleich der Pressung multipliziert mit dem Verhältnis der spezifischen Volume von Flüssigkeit und Dampf.

Die **relative** Dampfdruckvermehrung durch die Pressung P er-[illegible] ...nn wir beiderseits mit dem Dampfdruck p dividieren, zu

[1]) [illegible], 32. 1881. — Der Einfluss der Pressung auf den Dampf-[illegible] ...ei W. Gibbs (Therm. Stud. 191) erwähnt; vgl. S. 132.

$$\frac{\pi - p}{p} = \frac{Pv}{pV}.$$

Bequemer wird die Formel, wenn man sie auf molekulare Menge bezieht. Wir multiplizieren oben und unten mit dem Molekulargewicht M und setzen das Molekularvolum $Mv = \varphi$. Unten kommt pVM, wo VM das Volum einer Molekel Dampf beim Druck p ist. Dafür können wir setzen $pVM = RT$, wo R die molekulare Gasgleichungskonstante (I, 165) wird, deren Wert in Gravitationsmass 84690 beträgt. Die Gleichung wird alsdann

$$\frac{\pi - p}{p} = \frac{P\varphi}{RT}.$$

In dieser Gleichung ist nur noch das Molekularvolum φ von der Natur der Flüssigkeit abhängig, und die relative Dampfdruckverminderung durch Pressung ist somit bei gleicher Temperatur einfach dem Molekularvolum proportional.

Der Satz lässt sich auch in der Form aussprechen, dass die verhältnismässige Änderung der wirksamen Menge einer gepressten Flüssigkeit bei gegebener Temperatur ihrem Molekularvolum proportional und im übrigen von ihrer Natur unabhängig ist.

Wenden wir, um eine Vorstellung von der Grössenordnung dieser Änderungen zu haben, die Gleichung auf Äther bei 0° an, so ist $\varphi = 100{\cdot}6$, $R = 84690$ in Gravitationsmass, $T = 273$; setzen wir, um die Wirkung der Pressung durch eine Atmosphäre zu haben, $P = 1033$, so folgt

$$\frac{\pi - p}{p} = 0{\cdot}0044.$$

Es gehören also 2·25 Atmosphären Pressung bei 0° dazu, um den Dampfdruck des Äthers um ein Prozent zu erhöhen.

Genaue Messungen über die hier vorhandenen Einflüsse liegen nicht vor, doch sind wenigstens qualitativ solche Erscheinungen nachgewiesen. Am leichtesten, wenn auch nicht in reiner Gestalt, lassen sie sich beobachten, wenn man auf eine flüchtige Flüssigkeit einen Druck mittels eines Gases ausübt. Hierdurch wird eine „Pressung" in dem eben definierten Sinne bewirkt, denn nach dem Daltonschen Gesetz der gegenseitigen Einflusslosigkeit der Gase kann die Verdampfung im Gasraume ebenso, oder fast ebenso stattfinden, wie im leeren Raume. Allerdings erfolgt dabei noch eine Nebenwirkung, da durch die Auflösung des Gases in der Flüssigkeit deren Dampfdruck herabgesetzt wird. Welcher von den beiden Einflüssen überwiegt, hängt von der Löslichkeit des Gases ab, wie in dem Kapitel über die Gleichgewichte

weiter Ordnung gezeigt werden wird. Hier genüge die Bemerkung, dass bei den weniger absorbierbaren Gasen der Einfluss der Pressung bedeutend überwiegt.

Eine Reihe derartiger Erscheinungen ist von P. Villard[1]) beschrieben worden, wenn ihm auch ihre theoretische Begründung nicht geläufig gewesen zu sein scheint. Bringt man in eine Röhre einen Tropfen Brom und fügt gepressten Sauerstoff hinzu, so verdampft in diesem eine grössere Menge Brom, als bei gleicher Temperatur in demselben Raume als gesättigter Dampf vorhanden wäre, wie sich leicht an der Farbe erkennen lässt. Die Erscheinung lässt sich schon von 5 Atmosphären ab bemerken und wird bei einigen hundert Atmosphären sehr stark; bei 300 Atmosphären ist die Färbung die einer mindestens sechsmal dickeren Schicht gesättigten Dampfes. Beim Vermindern des Druckes schlägt sich Brom in Tröpfchen nieder. Luft wirkt etwas schwächer, Wasserstoff sehr schwach. Diese Einflüsse der Natur des Gases zeigen allerdings gleichzeitig, dass es sich nicht um die Wirkung der Pressung allein handelt. Das gleiche ergiebt sich aus den weiteren Beobachtungen von Villard, die deshalb erst im folgenden Kapitel erörtert werden sollen.

Ähnliche Betrachtungen und Beobachtungen liegen von N. Schiller[2]) vor, welcher Äther und Chloroform unter verdichteter Luft untersuchte, und für 115 bis 120 Atmosphären eine vermehrte Verdampfung im Verhältnis von 1:2·9, bez. 1:2·4 beobachtete. Eine angenäherte Rechnung ergab, dass diese Beträge grösser sind, als sie sich aus der einfachen Theorie erwarten liessen. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgte sehr langsam und nahm zwei bis drei Wochen in Anspruch.

42. **Zweiphasiges Gleichgewicht. Dritter Fall: Fest-flüssig.** Auch für das Gleichgewicht zwischen festen und flüssigen Stoffen sind die allgemeinsten Gesetze bereits an früherer Stelle (I, 992) entwickelt worden. So wird es genügen, daran zu erinnern, dass wieder das Gleichgewicht von den Mengenverhältnissen beider Phasen ganz unabhängig ist, und dass die Temperatur des Gleichgewichts oder der Schmelzpunkt sowohl von der Beschaffenheit des festen Körpers wie der Flüssigkeit abhängig ist, also weder eine spezifische Eigenschaft der einen, noch der andern Form darstellt. Es ist dies zu betonen, da man zuweilen in der Stöchiometrie der Flüssigkeiten den Schmelz-

[1]) Journ. de Phys. (3) 5, 453. 1896.

[2]) Wied. Ann. **53**, 396. 1894 und **60**, 755. 1897. An ersterer Stelle finden sich auch weitere *Litteraturangaben zu der Frage.*

punkt als eine „vergleichbare" Temperatur zu benutzen versucht hat. Vergleichbar sind die Schmelzpunkte erst, wenn ebenso wie die flüssigen auch die festen Formen vergleichbar sind, also die letzteren isomorph sind, oder wenigstens einer morphotropen Reihe angehören.

43. **Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt.** Das Gleichgewicht fest-flüssig besitzt noch einen Freiheitsgrad, die entsprechende Temperatur muss sich also durch den Druck verschieben lassen. Es hat lange gedauert, bis die Thatsache dieser Verschiebbarkeit entdeckt worden ist, und es ist bemerkenswert, dass die experimentelle Auffindung durch Bunsen [1]) und die theoretische Ableitung durch J. Thomson [2]) fast zu gleicher Zeit stattgefunden haben (I, 1013).

Die Formel, welche die Beziehung zwischen Temperatur- und Druckänderung darstellt, ist vollkommen übereinstimmend mit der für die Verdampfung entwickelten. Dies rührt daher, dass es sich wieder um ein Gleichgewicht mit einer einzigen Freiheit handelt, in welchem die Änderungen des Volums und der Entropie einander proportional sind. Nur muss die allgemeine Form

$$dp/dT = Q/VT$$

benutzt werden, da hier kein Recht besteht, die Gasgleichung einzuführen.

Gegenüber der Dampfdruckformel besteht in diesem Falle insofern eine grössere Mannigfaltigkeit, als die Volumänderung V beim Schmelzen ebensowohl positiv wie negativ sein kann. Die Schmelzwärme Q ist dagegen immer positiv, d. h. es wird beim Schmelzen Wärme aufgenommen. Daraus folgt, dass der Druck-Temperaturkoëffizient sein Zeichen mit dem von V wechselt. Schreibt man die Gleichung in der Gestalt $dT/dp = VT/Q$, so hat der Differentialquotient die anschaulichere Bedeutung der Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck. Er ist für negative Werte von V negativ, d. h. der Schmelzpunkt sinkt bei zunehmendem Druck: ein Fall, der nur beim Eis nachgewiesen ist. Die anderen festen Körper vergrössern ihr Volum beim Schmelzen, bei ihnen steigt der Schmelzpunkt mit zunehmendem Drucke.

Bei der zahlenmässigen Anwendung der Formel hat man darauf zu achten, dass man übereinstimmende Einheiten anwendet. Misst man den Druck in Gewichtsmass, Gramm auf das Quadratcentimeter, so muss die in Grammkalorien ausgedrückte Schmelzwärme mit deren in Gewichtsmass ausgedrücktem mechanischen Wärmeäquivalent 42380 mul-

[1]) Pogg. Ann. **81**, 562. 1850.
[2]) *Phil. Mag.* **37**, 123. 1850.

ipliziert werden. Misst man den Druck in Atmosphären, gleich 1033 g auf das Quadratcentimeter, so wird auch das Wärmeäquivalent mit 1033 zu dividieren sein.

Ferner ist zu bemerken, dass der Ausdruck als Differentialformel nur für beschränkte Bereiche gilt, wo freilich wegen der geringen Grösse von V kleine Temperaturänderungen mit nach Atmosphären zu zählenden Druckänderungen zusammengeordnet sind. Geht man aber auf weitere Gebiete über, benutzt also Druckänderungen von einigen hundert Atmosphären, so macht sich wieder die Veränderlichkeit der Schmelzwärme Q mit der Temperatur geltend, und man kann die Formel weder in ihrer oben gegebenen Gestalt anwenden, noch hat man im allgemeinen die erforderlichen Daten, um sie zu integrieren.

44. Bestätigung der Druck-Temperaturformel. Über die älteren Arbeiten in diesem Gebiete ist früher (I, 1014) berichtet worden; bei ihnen hat es sich mehr um den allgemeinen Nachweis der Richtigkeit, als um sehr exakte Ermittelungen der Zahlen gehandelt. Auch lagen den Rechnungen meist Werte von anderen Beobachtern an nicht immer vergleichbarem Material zu Grunde.

Ferche[1]) bestimmte am Benzol die in Betracht kommenden Grössen alle selbst unmittelbar; er fand die Dichte beim Schmelzpunkt 5·5° gleich 0·88752 mit dem mittleren Ausdehnungskoëffizienten zwischen 5° und 10° 0·001168. Das feste Benzol hatte die Dichte 1·004875 bei 5·5° und zwischen 0° und 4° den mittleren Ausdehnungskoëffizienten 0·000871. Die Schmelzwärme wurde zu 30·182 cal für das Gramm bestimmt, und daraus folgt $dT/dp = 0·02960$. Die zwischen 3 und 5 Atmosphären durchgeführten Versuche ergaben $dT/dp = 0·02896$, 0·03193, 0·02853, 0·02907, Mittel 0·02965, in guter Übereinstimmung mit der Berechnung.

Ein sehr eingehendes Studium hat dann L. E. O. de Visser[2]) der Frage gewidmet; seine Abhandlung enthält gleichzeitig eine geschichtliche Übersicht von deren Entwicklung. Er arbeitete mit Essigsäure und verbesserte das Verfahren wesentlich dadurch, dass er die in Betracht kommenden Quotienten dT/dp und V/Q unmittelbar mass.

Ersteres geschah im „Manokryometer", dessen Einrichtung die folgende ist. Die mit aller Sorgfalt gereinigte Essigsäure befindet sich in dem Teil R, Fig. 18, und ist durch Quecksilber abgeschlossen, das b erfüllt. Die Erweiterung a und die daran befindliche Kapillare mit Quecksilber ausgewogen und mit Luft gefüllt, die als Mano-

———

[2]) Rec. Pays-Bas 12, 101. 1893.

meter dient. Die Füllung ist so eingerichtet, dass ein Druck von et
12 Atmosphären im Apparat herrscht, wenn das Quecksilber von sei
ersten Einstellung unterhalb b bis über a in die Kapillare gelangt i

Da die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eindeutig i
so ist es gleichgültig, ob man, wie die meisten früheren Forscher,
einem bestimmten Drucke die Temperatur des Gleichgewichts su
oder umgekehrt. De Visser ging den umgekehrten Weg; er bracht
das Manokryometer in einen grossen Thermostaten, dessen Temperatur

Fig. 18.

er während einer halben Stunde auf 0·001° halten konnte und bestimmte den Druck, der sich im Apparate einstellte. Dieser entsteht dadurch, dass in dem Bade ein Teil der Essigsäure schmilzt, weil die Temperatur über dem gewöhnlichen Schmelzpunkte liegt. Dadurch entsteht eine Volumvergrösserung des Inhaltes, die das Quecksilber nach a treibt; der Druck steigt und der Schmelzpunkt erhöht sich, und wenn der der Temperatur des Thermostaten entsprechende Schmelzpunkt erreicht ist, *bleibt der Druck* konstant und kann an einer Teilung abgelesen werden.

Die Temperatur wurde so gewählt, dass die erste Ablesung am Anfange der Kapillare gemacht werden konnte.

Dann wurde eine höhere Temperatur hergestellt, die einem etwa doppelt so grossen Drucke entsprach, und wieder eine Ablesung gemacht. Schliesslich wurde der Apparat am Ende der Kapillare geöffnet und der Schmelzpunkt bei dem Druck der Atmosphäre (plus dem der Quecksilbersäule bis unterhalb b) gemessen.

Auf diese Weise ergab sich zwischen 1 und 12 Atmosphären $dT/dp = 0{\cdot}02425$ und zwischen 12 und 26 Atmosphären $dT/dp = 0{\cdot}024016$ im Mittel von fünf gut übereinstimmenden Versuchen. Bildet man mit diesen Werten eine Interpolationsformel nach Damien (S. 370), so folgt $dT/dp = 0{\cdot}02435$ für unendlich kleine Druckänderungen.

Auch das Verhältnis zwischen der Schmelzwärme und der Volumänderung wurde unmittelbar gemessen. Man erhält den Wert in einem Apparate wie das Bunsensche Eiskalorimeter unmittelbar, wenn man eine gemessene Wärmemenge, z. B. in Gestalt erhitzten Wassers von bekannter Temperatur und bekanntem Gewicht, einführt, und das infolge der Schmelzung austretende Quecksilber wägt. Da in die Gleichung nur dies Verhältnis eingeht, so ist die Kenntnis der bei einem solchen Versuch geschmolzenen Menge unwesentlich.

Der Apparat, das „Essigkalorimeter", wurde ganz in der Gestalt eines Bunsenschen Eiskalorimeters von geringer Grösse ausgeführt. Um seine Temperatur streng konstant zu halten, wurde es in ein zweites Essigkalorimeter von passend grösseren Abmessungen eingesetzt; Fig. 18 zeigt die Anordnung. Das Ergebnis war, dass für jede hineingebrachte Kalorie rund 0·046 g Quecksilber austraten, oder dass, auf Volum berechnet, $V/Q = 0{\cdot}0034425$ cal/ccm betrug. Die einzelnen Werte zeigten Abweichungen von einigen Tausendsteln vom Mittel. Nimmt man das mechanische Wärmeäquivalent gleich 42550 und die Schmelztemperatur zu 16·60°, also $T = 289{\cdot}64$, so folgt für den Druck von einer Atmosphäre 1033·3 g/cm² $dT/dp = 0{\cdot}02421$, während unmittelbar 0·02435 gefunden war. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig.

Ausserdem wurden noch Schmelzwärme und Schmelzvolumänderung unmittelbar gemessen. Die erste ergab sich zu 46·416 cal, die zweite zu 0·15955 ccm/g, weit abweichend von dem Werte, den Petterson (I, 1003) gefunden hatte. Das Verhältnis 0·0034374 trifft mit dem unmittelbar beobachteten 0·0034425 genügend nahe zusammen.

45. **Ausdehnung auf weitere Druckgebiete.** Nach den einzelnen Versuchen Amagats (I, 1003) sind eingehendere Versuche mit grösseren

Drucken zuerst von B. C. Damien[1]) angestellt worden. Er experimentierte mit Walrat, Paraffin, Wachs, Naphtalin, Nitronaphtalin, p-Toluidin, Diphenylamin und Naphtylamin und fand, dass sich die Beziehung zwischen Druck und Schmelzpunkt durch Formeln von der Gestalt $t = t_0 + a(p-1) - b(p-1)^2$ darstellen liessen. Die Koëffizienten sind für

	a	b
Walrat	0·022034	0·0000166
Paraffin	0·029776	0·0000523
Wachs	0·020523	0·0000130
Naphtalin	0·035840	0·0000155
Nitronaphtalin	0·021056	0·0000610
p-Toluidin	0·014215	0·0000430
Diphenylamin	0·024156	0·0000850
Naphtylamin	0·017012	0·0001030

und eine Vergleichstabelle für den ersten Stoff zeigt eine recht genügende Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung.

Aus der Formel ergiebt sich, wenn man sie nach p differenziert, dass dT/dp bei einem bestimmten Druck gleich Null werden muss und darüber hinaus das Zeichen wechselt. Darnach müsste bei steigendem Druck die Änderung des Schmelzpunktes sich umkehren, und war dieser bis dahin mit dem Druck gewachsen, so muss er nun abnehmen. Dieser Umkehrdruck p_c ergiebt sich aus der Formel $p_c - 1 = a/2b$. Bei der Rechnung ergab er sich für die meisten Stoffe als zu hoch, um experimentell erreicht zu werden. Für Naphtylamin berechnet er sich aber auf nur 83·5 Atmosphären; ausserdem findet sich, dass bei 166 Atmosphären der gewöhnliche Schmelzpunkt wieder erreicht werden sollte. Damien giebt eine Tabelle, welche diese Folgerung aus der Formel bestätigt, wenn auch nur ziemlich roh.

Ähnliche Versuche, aber mit wesentlich anderen Ergebnissen hat dann R. Demerliac[2]) ausgeführt. Für Benzol bewährte sich die Formel von Thomson bis zu 10 Atmosphären, aber nicht weiter; die berechnete Verschiebung des Schmelzpunktes für eine Atmosphäre betrug 0·02936, die beobachtete 0·0294. Ebenso wurde für p-Toluidin 0·0188 berechnet, 0·0187 beobachtet, für α-Naphtylamin 0·0170 berechnet und 0·0170 beobachtet, gleichfalls bis 10 Atmosphären.

Wird der Druck gesteigert, so stellt die Kurve Druck-Temperatur nicht mehr eine Gerade dar, sondern hat die Gestalt einer Hyperbel,

[1]) Compt. rend. **112**, 785. 1891.

[2]) *Compt. rend.* **122**, 1117. 1896 und **124**, 75. 1897.

die nach der Druckachse konkav ist. Oberhalb 330 Atmosphären wird beim Benzol die Kurve der Druckachse parallel, d. h. dT/dp wird gleich Null.

Das gleiche gilt für die beiden anderen Stoffe. Für p-Toluidin sind die Zahlen mitgeteilt:

Druck	Erhöhung des Schmelzpunktes
10 Atm.	0·187°
40	0·663
80	1·114
120	1·333
160	1·428
180	1·430

Zwischen 160 und 180 Atmosphären ist die Änderung schon sehr gering geworden; über 180 Atmosphären wird sie Null.

Für α-Naphtylamin tritt dies bei 150 Atmosphären ein.

Die Versuche wurden mittels eines Kompressionsapparates angestellt, der eine sehr langsame Drucksteigerung gestattete; das Manometer war mit einem freien Quecksilbermanometer verglichen worden. Die Temperaturmessung geschah durch die Bestimmung des Widerstandes eines sehr feinen Eisendrahtes, der in die Röhre mit dem Stoff eingeschlossen war; die Röhren waren von Glas, und über 150 Atmosphären von Stahl.

In Rücksicht auf die auffallende Angabe von Damien, dass sich der Schmelzpunkt bei gesteigertem Drucke wieder erniedrige, wurde dieser Fall besonders sorgfältig untersucht, ohne dass jedoch eine Erniedrigung hätte beobachtet werden können.

Aus theoretischen Gründen, die alsbald auseinandergesetzt werden sollen, lässt sich schliessen, dass die Angabe von Demerliac eine weit grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, als die von Damien.

46. **Graphische Darstellung.** Man kann, ganz wie beim Übergange zwischen Flüssigkeit und Dampf, auch die Umwandlung des festen Körpers in Flüssigkeit anschaulich durch Kurven zwischen je zwei Veränderlichen, bez. durch ein räumliches Modell darstellen. Was zunächst die Isothermen anlangt, so haben sie die Form Fig. 19 a und b, und zwar bezieht sich a auf die gewöhnlichen Stoffe, die ihr Volum beim Schmelzen vergrössern, b auf Stoffe von der Art des Wassers, die beim Schmelzen sich zusammenziehen. Da das Volum der Stoffe sich durch den Druck nur

Fig. 19.

wenig ändert, so setzen sich die Isothermen aus zwei fast senkre
nur wenig nach links übergeneigten, annähernd geraden Linien zusan
die durch ein horizontales Stück, die Kurve der heterogenen Zust
verbunden sind. Nur ist zu beachten, dass es wegen der ger
Verschiebbarkeit des Schmelzpunktes durch den Druck nur inne
eines sehr engen Temperaturgebietes überhaupt experimentell zu
liche Isothermen fest-flüssig giebt. Die Kurve bringt zum Ausd
dass ein fester Körper der ersten Art bei geringem Druck flüssig
kann und dann bei Steigerung des Druckes in die feste Gestalt
geht. Während dieses Überganges vermindert sich das Volum, wä
der Druck konstant bleibt, und erst nachdem die ganze Menge
geworden ist, kann der Druck durch weitere Volumverminderung w
gesteigert werden.

Ein Körper der zweiten Art ist dagegen bei niederen Drucke
und wird durch Druckzunahme bei einem bestimmten Werte des Dr
flüssig, wobei wieder während der ganzen Dauer des heterogene
standes der Druck nicht vermehrt werden kann.

Viel geläufiger sind uns die Isobaren, die das Verhalte
Stoffe bei konstantem Druck, z. B
der Atmosphäre, darstellen. Sie beg
bei niedrigen Temperaturen mit
kleineren Volum, das durch Erwä
langsam wächst, bis der Schmelz
bei dem herrschenden Drucke er
ist. Jetzt bleibt die Temperatur ko
bis alles geschmolzen ist. Je na
dies unter Zu- oder Abnahme des V
erfolgt, haben wir die Kurven a u
Fig. 20; ist alles flüssig geworde
beginnt eine neue Periode gering
lumzunahme infolge der Wärmeausdehnung der Flüssigkeit.

Fig. 20.

Die Form der (experimentell so gut wie unbekannten) Iso
wird durch eine der Druckachse fast parallele, zweimal geknickte
dargestellt, deren beide äusseren Teile stärkere Neigung haben a
mittlere, der den heterogenen Zuständen angehört.

Deutlicher werden die Verhältnisse am räumlichen Modell.
trachten wir zunächst die gewöhnlichen Stoffe, die sich beim Sch
ausdehnen, so besteht das Modell aus drei zueinander nahe sen
stehenden, der Druckachse fast parallelen und fast ebenen Fl
Fig. 21 stellt schematisch diesen Zusammenhang dar.

Da bei den gewöhnlichen Stoffen sowohl die Wärmeausdehnung, wie die Zusammendrückbarkeit im flüssigen Zustande grösser ist als im festen, so nähern sich diese beiden Flächen bei steigendem Druck und entsprechend steigender Temperatur, und es wird wahrscheinlich, dass sie sich bei irgend einem hohen Drucke vereinigen werden, so dass dort ein kritischer Punkt fest-flüssig zu erwarten ist, wie das auch in der Zeichnung sich angedeutet findet[1]). In diesem Punkte würde kein Unterschied zwischen beiden Zuständen mehr bestehen, und die allgemeine Definition eines kritischen Punktes, dass an ihm die spezifische Entropie und das spezifische Volum beider Formen gleich werden, findet ihre Anwendung. Auf einige weitere Schlüsse aus der Annahme eines solchen kritischen Punktes wird alsbald eingegangen werden.

Fig. 21.

Fig. 22.

An dem räumlichen Modell ist die Grundfläche eine v-T-Ebene, und die untere Begrenzung der Zustandsfläche lässt eine Isobare erkennen. Eine Isotherme ist als punktierte Linie eingezeichnet, ebenso eine Isochore.

In dem Modell für Eis, Fig. 22, ist durch die vorstehende Eisfläche die Fläche der heterogenen Zustände, wie ein Teil der Wasserfläche verdeckt, wenn wir die Koordinaten in gewöhnlicher Lage zeichnen. Doch machen die punktierten Linien die Lage der Fläche der heterogenen Zustände hinreichend deutlich.

47. Eine halbdurchlässige Scheidewand. Ganz ähnliche Betrachtungen, wie wir sie für Flüssigkeit und Dampf angestellt haben, lassen sich bezüglich der Wirkung halbdurchlässiger Scheidewände auf den Dampfdruck der festen Körper durchführen. Das Ergebnis ist das

[1]) Poynting, Phil. Mag. *(5) 12, 32. 1881.* — *Planck*, Wied. Ann. 15, 446. 1882.

gleiche, und die S. 363 gegebene Formel gilt ohne Änderung auch für feste Körper. Ein Unterschied liegt nur insofern vor, als sich hier halbdurchlässige Scheidewände viel leichter herstellen lassen, als im Falle der Flüssigkeiten, da, wenn der feste Körper nicht zu plastisch ist, jede nicht zu grob durchlöcherte Platte den Zweck erfüllt. Es scheint demnach nicht schwer zu sein, die Theorie gerade im Falle eines festen Körpers zu prüfen, doch ist mir nicht bekannt, dass in dieser Richtung ein Versuch angestellt worden wäre.

48. **Die halbdurchlässige Scheidewand im Falle fest-flüssig.** Die S. 366 gegebenen Entwickelungen bezüglich der Verschiebung des Schmelzpunktes durch Druck gelten, wie vorausgesetzt wurde, für den Fall, dass sowohl der feste Körper, wie die Flüssigkeit einen gleichen Druck erfahren. Anders werden die Ergebnisse, wenn wir eine halbdurchlässige Scheidewand anwenden und den festen Körper inmitten der Flüssigkeit pressen. Dann ist die Erniedrigung, bez. die Erhöhung des Schmelzpunktes viel grösser, und zwar verhält sie sich zu der früheren wie das spezifische Volum des festen Körpers zu der Volumänderung beim Schmelzen. Dieser Satz ist zuerst von Poynting[1]) aufgestellt worden. Um ihn zu beweisen, können wir folgende einfache Betrachtung anstellen.

Man nehme eine gewisse Menge Eis in eine Presse mit porösem Boden, durch den das Wasser ablaufen kann, und unterwerfe es einem Drucke P'. Dann sinkt die Temperatur auf $-t^0$, und bei dieser Temperatur und dem konstanten Drucke P' führe man die Schmelzwärme zu, bis alles Eis geschmolzen ist. Die dazu erforderliche Volumenergie ist $P'v'$, wo v' das Volum des Eises ist.

Alsdann nehme man dieselbe Menge Eis und drücke sie in einer geschlossenen Presse, bis die Temperatur auf den gleichen Wert $-t$ gesunken ist. Dazu ist ein anderer Druck P erforderlich, und unter seiner Wirkung wird die Schmelzung bei der Temperatur $-t$ ausgeführt. Die hierbei stattfindende Volumänderung ist gleich dem Unterschied der Volume von Eis und Wasser, $v'-v$, und die Volumenergieänderung daher $P(v'-v)$.

Nun sind die beiden Vorgänge bis auf Grössen zweiter Ordnung gleichwertig, da in beiden Fällen Eis in Wasser von derselben Temperatur $-t$ verwandelt worden ist[2]). Folglich sind die beiden Arbeiten einander gleich und wir haben $v'P' = (v'-v)P$ oder

[1]) Phil. Mag. (5) **12**, 32. 1881. Vgl. auch Le Chatelier, Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 335. 1892.

[2]) Im ersten Falle ist das Eis auf den Druck P' gebracht worden, während das Wasser zum Schluss ohne Druck erhalten worden ist; im zweiten hat das

$$\frac{v'}{v'-v} = \frac{P}{P'}.$$

Das gleiche Ergebnis lässt sich auch durch Betrachtungen gewinnen, die sich denen von S. 363 anschliessen. Sind p_0 und π_0 die Dampfdrucke des ungepressten und gepressten Wassers, p_0' und π_0' die entsprechenden Dampfdrucke des Eises, beide beim Schmelzpunkt, v, v' und V die spezifischen Volume von Wasser, Eis und Dampf, so gelten die Gleichungen

$$\pi_0 - p_0 = P\frac{v}{V} \quad \text{und} \quad \pi_0' - p_0' = P'\frac{v'}{V}.$$

Für gleiche Drucke $P = P'$ folgt beim Schmelzpunkte, wo die Dampfdrucke von Wasser und Eis gleich sind, also $p_0 = p_0'$ ist,

$$\pi_0' - \pi_0 = P\frac{v'-v}{V}.$$

Daraus folgt, dass unter dem Drucke P kein Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis mehr bestehen kann, da die Dampfdrucke von beiden verschieden geworden sind. Da $v'-v$ und $\pi_0'-\pi_0$ gleiches Zeichen haben müssen, so folgt, dass der Dampfdruck des Eises schneller zunimmt als der des Wassers, weil sein Volum grösser ist als das des Wassers.

Um nun vom Schmelzpunkte auf eine andere Temperatur $-t$ (vom Schmelzpunkte gezählt) überzugehen, benutzen wir die Dampfdruckgleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{TV},$$

wo Q die Verdampfungswärme ist. Setzen wir für dp den Unterschied $p_t - p_0$ der Dampfdrucke, der dem Temperaturunterschiede $-t$ entspricht, so haben wir

$$\frac{p_t - p_0}{-t} = \frac{Q}{TV}.$$

Für das Eis gilt eine ähnliche Gleichung, in welcher Q' die Verdampfungswärme des Eises ist,

---

Eis den grösseren Druck P erfahren, dafür ist das Wasser beim gleichen Druck P erhalten worden. Die zugehörigen Arbeiten sind verschieden, sie sind aber bei mässigem Druck beide sehr klein im Verhältnis zu denen beim Schmelzen, da beim Schmelzen die Volumänderung 0·1 des Volums des Eises beträgt, während die Volumänderung durch Druck für jede Atmosphäre nur etwa 0·00005 ausmacht; zudem findet, da nur ihre Differenz auftritt, zum grössten Teil eine Kompensation dieser Nebenwirkungen statt. Will man die Rechnung streng durchführen, so ist neben diesen Grössen auch die Veränderlichkeit der Schmelzwärme mit dem Druck zu berücksichtigen.

$$\frac{p_t' - p_0'}{-t} = \frac{Q'}{TV},$$

und da $p_0 = p_0'$ ist, so folgt

$$\frac{p_t' - p_t}{-t} = \frac{Q' - Q}{TV} = \frac{L}{TV}.$$

Hierin ist L als Unterschied der Verdampfungswärmen von Eis und Wasser gleich der Schmelzwärme des Eises.

Andererseits gilt für die Schmelzwärme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v - v')},$$

wo dp die Druckänderung ist, welche die Schmelztemperatur um dT ändert. Setzen wir $dp = P$, gleich dem Druck, der die Schmelztemperatur auf $-t$ erniedrigt, so haben wir

$$\frac{P}{-t} = \frac{L}{T(v - v')}.$$

Durch Division in die vorletzte Gleichung kommt

$$\frac{p_t' - p_t}{P} = \frac{v - v'}{V}.$$

Der Unterschied der Dampfdruckvermehrungen von Eis und Wasser durch gleiche Pressung verhält sich zu dieser, wie der Unterschied der spezifischen Volume von Wasser und Eis zu dem des Dampfes.

Wird nun das Eis allein gepresst, so gilt gemäss der anfänglichen Gleichung

$$\pi_t' - p_t' = P' \frac{v'}{V}.$$

Der Druck P′ werde so gewählt, dass dieselbe Schmelzpunktserniedrigung $-t$ eintritt. Unter diesen Umständen ist das gepresste Eis mit ungepresstem Wasser im Gleichgewicht; folglich müssen auch ihre Dampfdrucke gleich sein, oder es ist $\pi_t' = p_t$. Wird dies in die Gleichung gesetzt, so folgt unter Benutzung der vorletzten Gleichung

$$\frac{P}{P'} = \frac{v'}{v' - v},$$

was zu beweisen war.

Am einfachsten endlich erhalten wir das Ergebnis auf graphischem Wege.

Seien (Fig. 23) w_0 und e_0 die Dampfdruckkurven von Wasser und Eis, wenn beide nur ihrem eigenen Dampfdruck unterworfen sind, und w_1 und e_1 die Dampfdruckkurven, wenn jedes einer bestimmten Pressung P ausgesetzt ist, so muss nach den eben gegebenen Formeln die Zunahme

r beiden Drucke sich verhalten wie die spezifischen Volume. Es ist mnach $fd:fc = v:v'$. Der Schmelzpunkt unter normalem Druck ist rch den Fusspunkt o der Ordinate gegeben, welche durch den rchschnittspunkt f von e_0 und w_0 geht. Der Gefrierpunkt t bei dem meinsamen Drucke P ist der Fusspunkt h der Ordinate des Durchhnittspunktes b von w_1 und e_1. Der Gefrierpunkt t_e des Eises, wenn eses allein die Pressung P erfährt, ergiebt sich aus dem Durchhnitte von e_1 mit w_0; er liegt in a und die zugehörige Temperatur i. Soll endlich die Pressung P' ermittelt werden, die auf das Eis lein ausgeübt werden muss, damit es denselben Schmelzpunkt h hat, ie das Gemisch von Eis und Wasser durch den Druck P, so zieht

Fig. 23.

an durch den Durchschnittspunkt g von bh mit w_0 eine Parallele zu und hat, da die Dampfdruckvermehrung des Eises durch Pressung oportional dem Druck ist, $fe:fc = P':P$.

Aus der Figur folgt, da die Dreiecke dcb und fca ähnlich sind, so ihre Seiten sich wie ihre Höhen verhalten,

$$fc:dc = oi:oh, \text{ oder } fc:(fc - fd) = oi:oh,$$

er

$$\frac{v'}{v' - v} = \frac{t_e}{t}.$$

Die Gleichung besagt, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Eises, nn es allein gepresst wird, sich zu der bei gemeinsamem Drücken n Eis mit Wasser verhält, wie das Volum des Eises zum Unterschiede r Volume von Eis und Wasser.

Nun haben wir ferner wegen der Gleichheit der Dreiecke dcb d feg auch $dc = fe$. Folglich ist $fc:dc = fc:fe$, und da $fc:fe = P:P'$, so kommt

$$\frac{v'}{v' - v} = \frac{P}{P'}.$$

Die Drucke, welche erforderlich sind, um gleiche Schmelzpunktsniedrigungen zu erzeugen, *wenn einerseits* Eis mit Wasser, andererseits

seits Eis allein gepresst wird, verhalten sich wie das Volum des Eises zum Unterschiede der Volume von Eis und Wasser.

Ausser dem Durchschnittspunkte a von w_0 mit e_1 giebt es noch den Durchschnittspunkt k von e_0 mit w_1, d. h. einen Punkt, wo gepresstes Wasser mit ungepresstem, überhitztem Eis im Gleichgewicht wäre. Da der letztere Zustand noch ganz unbekannt ist, so kann auf die Erörterung dieses Falles verzichtet werden.

Handelt es sich um einen Stoff, der beim Schmelzen sein Volum vergrössert, so lehrt eine Betrachtung der Dampfdruckkurven Fig. 24 folgendes. Bei gemeinsamem Druck P steigt der Schmelzpunkt, denn da nun beim Schmelzpunkt die Kurve der gepressten Form unter der der flüssigen liegt, so kommt sie mit ihr rechts von der Schmelzpunktsordinate in a zum Schnitt. Ferner kommt die Kurve der ungepressten festen Form mit der der gepressten flüssigen rechts oben zum Schnitt; bei der entsprechenden Temperatur wären beide im Gleichgewicht, das allerdings physikalisch nicht herstellbar erscheint.

Fig. 24.

Drittens aber besteht noch ein Schnittpunkt c zwischen ungepresster Flüssigkeit und gepresstem festen Körper, wo der letztere somit mit (überkalteter) Flüssigkeit im Gleichgewicht ist. Daher müssen auch feste Körper, die unter Volumvermehrung schmelzen, und daher in Berührung mit Flüssigkeit ihren Schmelzpunkt durch Druck erhöhen, bei der Pressung ihn vermindern. Alle festen Körper erhalten durch Pressung einen niedrigeren Schmelzpunkt. Für diese Erniedrigung gilt eine ähnliche Beziehung, wie die oben gegebene: Der Druck P, welcher bei gemeinsamer Wirkung auf ein Gemenge der festen und der flüssigen Form eine gegebene Erhöhung des Schmelzpunktes bewirkt, verhält sich zur Pressung P′, die eine gleiche Schmelzpunktserniedrigung des gepressten festen Körpers hervorruft, wie das spezifische Volum der festen Form zur Volumänderung beim Schmelzen. Unter Berücksichtigung der Vorzeichen ist dieser Satz in der Formel

$$\frac{v'}{v'-v} = \frac{P}{P'}$$

gleichfalls enthalten.

Wenn durch Pressung der Schmelzpunkt erniedrigt worden ist, so ist die aus der Presse austretende Flüssigkeit überkaltet. Sie wird also bei Anwesenheit von Keimen, die gerade in diesem Falle kaum auszuschliessen sind, erstarren, und das Resultat wird sein, dass scheinbar der feste Körper durch die Scheidewand gepresst wird. Derartige Erscheinungen sind beim Eise vielfach beobachtet worden, und die Bewegungen der Gletscher, sowie die Bildung des Gletschereises aus Schnee werden durch sie bewirkt. Auch das Zusammenbacken stark gepresster Pulver gehört hierher.

49. **Überkaltung und Überhitzung.** Ebensowenig, wie im Falle Flüssigkeit-Dampf ist im vorliegenden Falle fest-flüssig das Auftreten der neuen Phase am Gleichgewichtspunkt eine Notwendigkeit. Vielmehr kann dieser überschritten werden, wenn nur die grundlegende Bedingung eingehalten wird, dass von der zweiten Phase keine Spur zugegen ist.

Wir haben hier zwei Arten von Überschreitungen des Gleichgewichtspunktes zu erwarten: Überkaltungen der Flüssigkeit und Überhitzungen des festen Körpers. Die ersten sind seit dem Beginn des vorigen Jahrhunderts bekannt, wo Fahrenheit sie am Eise entdeckte; die Entdeckung der anderen ist noch zu machen. Zwar sind einige Erscheinungen bekannt, welche der Überhitzung eines festen Körpers über seinen Schmelzpunkt, ohne dass er flüssig wird, entsprechen (I, 994): doch sind sie bisher nur bei krystallwasserhaltigen Salzen beobachtet worden, bei denen die Schmelzung nicht zu einem Gleichgewicht erster, sondern zu einem zweiter Ordnung führt. Da aber kein wesentlicher Unterschied zwischen jenen Fällen und denen der einfachen Schmelzung bezüglich dessen, worauf es ankommt, abzusehen ist, so lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass der Nachweis überhitzter Körper, die einer gewöhnlichen Schmelzung unterliegen können, über kurz oder lang wird gelingen müssen.

50. **Geschichtliches über Überkaltungserscheinungen.** Die Kenntnis der Überkaltungserscheinungen rührt, wie erwähnt, aus dem ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts her, und wir verdanken sie Daniel Gabriel Fahrenheit[1]), demselben, der das erste brauchbare Quecksilberthermometer hergestellt hatte, und dessen Skala in England noch immer benutzt wird.

Fahrenheit hatte sich die Frage gestellt, wie sich das Gefrieren des Wassers in einem luftleeren Raume gestalten würde, und zu diesem

---

[1]) Phil. Trans. **39,** 78. 1724. — Klassiker **57,** 6. Leipzig 1894, herausgegeben von A. von Oettingen.

Zwecke einige Glaskugeln durch Auskochen mit Wasser luftfrei gemacht und zugeschmolzen. Er setzte sie einer Kälte von — 9·4° aus, fand aber nach einer Stunde das Wasser noch flüssig. „Ich glaubte, das Wasser sei noch nicht gehörig von der Kälte durchdrungen; um aber alle Zweifel zu heben, liess ich das Kügelchen die ganze Nacht hindurch im Freien. Am folgenden Tage früh morgens um 5 Uhr fand ich das Wasser noch immer flüssig, das Thermometer zeigte aber dieselbe Temperatur und ich schrieb diese unvorhergesehene Erscheinung der Abwesenheit der Luft zu. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu erhärten, brach ich die Spitze ab, um die Luft wieder hinein zu lassen; nachdem dies geschehen war, durchzog sich die Wassermasse äusserst schnell mit feinen Eisblättchen. Ich wollte nun vor Wiederholung dieses Experimentes feststellen, ob diese Eisblättchen auf Wasser schwimmen würden; ich zerbrach deshalb das Kügelchen, schüttete etwas von dem Eise in einen mit Wasser gefüllten Glasbecher, und sah es schwimmen.

„Während ich nun meine Augen auf kurze Zeit anderswohin gelenkt hatte, und sogleich wieder auf den Glasbecher blickte, sah ich das Wasser durch und durch von Eisnadeln durchzogen, während die Zwischenräume zwischen diesen grösstenteils flüssig blieben. Das Thermometer stellte ich in diese Flüssigkeit und fand 0°.[1]) Begierig, die Erscheinung genauer und aufmerksamer zu beobachten, entschloss ich mich, den Versuch mit zwei Kügelchen zu wiederholen; nachdem sie wie früher bereitet worden waren, setzte ich sie eine Stunde lang der äusseren Luft aus; das Thermometer wies auf — 6·7°. Nach Verlauf einer Stunde fand ich das Wasser in beiden Kügelchen flüssig, und nachdem der leere Raum wie früher wieder mit Luft gefüllt war, traten schnellstens wieder Eisblättchen wie beim ersten Versuche im Wasser auf, und ihr Entstehen war ein so schnelles, dass man es kaum mit den Augen verfolgen konnte. Und da die Eisbildung im Becher meinen Augen entgangen war, war ich besonders begierig, diese Erscheinung zu sehen und die Entstehung der Nadeln aufmerksamer zu betrachten. Ehe ich aber das zweite Kügelchen zerbrach, befreite ich das Becherglas von den Eisblättchen; dann erst zerbrach ich das Kügelchen und schüttete das Eis in den Becher. Das Eis schwamm wiederum, aber die Blättchenbildung erwartete ich vergeblich.... Um 11 Uhr abends setzte ich wiederum drei Kügelchen der Kälte aus. Zwei waren bis zur Hälfte gefüllt, die andere Hälfte blieb leer; im dritten blieb jedoch

[1]) Die im Original in Fahrenheitschen Graden gemachten Temperaturangaben sind hier der leichteren Übersicht wegen auf Celsiusgrade umgerechnet.

nur ein Viertel der Kugel leer. Die Temperatur der Luft war — 3·3°. Am andern Morgen um 4 Uhr fand ich noch dieselbe Temperatur und das Wasser in den beiden zur Hälfte gefüllten Kugeln war flüssig geblieben; in der dritten war das Wasser gefroren und die Kugel war zerbrochen.... Ich schrieb diesen entgegengesetzten Erfolg einem unsichtbaren Riss im Glase zu, und meinte, die äussere Luft sei eingedrungen, und habe das Erstarren verursacht.

„Wie ich nun so sehr begierig war, das Entstehen der Eisblättchen im Glasbecher aufmerksam zu betrachten, und da ich den letzteren aus dem Wohnzimmer in den Raum gebracht hatte, wo die Versuche angestellt wurden, so wollte ich die wenigen Stufen emporsteigen; dabei verfehlte ich eine Stufe, so dass der Becher stark erschüttert wurde, und in demselben Augenblicke erschien die ganze Wassermenge von Eisblättchen durchsetzt. Aus diesem zufälligen Ereignis entnahm ich, dass Eis in genügend kaltem Wasser durch Erschütterung hervorgebracht werden kann; ich ward sehr begierig, am andern Tage durch den Versuch festzustellen, ob das Gefrieren auch im leeren Raume durch Erschütterung zu stande käme. Nachdem das Kügelchen einigermassen geschüttelt worden war, sah ich zu meinem grössten Vergnügen das Schauspiel, und erkannte sofort meinen Fehlschluss, indem ich den flüssigen Zustand der Abwesenheit der Luft zugeschrieben hatte.

„Ich erkannte am Thermometer, dass die Kälte abnahm, dieses war auf — 2·2° gestiegen; rasch trennte ich das Eis mit der Hand ab und setzte wieder ein Kügelchen der Luft aus (das andere war leider zerbrochen).

„Nach einer halben Stunde merkte ich, dass der Frost noch weiter nachliess, das Thermometer hatte 0° erreicht. Und da ich einsah, dass bei geschwundenem Frostwetter die Wiederholung der Versuche ein eitles Beginnen war, wenn die Kügelchen der Luft noch länger ausgesetzt blieben, versuchte ich eben noch einmal durch Schütteln die Erstarrung hervorzurufen; aber so stark ich sie auch bewegte, so erschienen doch nicht die geringsten Zeichen von Erstarrung. Da nun auf diese Weise alle Hoffnung auf ein weiteres Erstarren gescheitert war, wollte ich noch versuchen, ob nicht durch Zutritt der Luft Erstarrung eintreten würde. Ich zerbrach die Spitze und sah sehr feine Eisnadeln durch die ganze Wassermasse hindurch entstehen, welche beim Umschwenken des Wassers nach oben strebten, und durch Spiegelung des Lichtes von ihrer glatten Oberfläche einen wunderbaren Anblick gewährten.“

In diesen anschaulichen Mitteilungen sind einige wesentliche Züge der Überkaltungserscheinungen treffend geschildert. So die Thatsache,

dass stark überkaltetes Wasser durch heftige Bewegung zum Erstarren gebracht werden kann, gering überkaltetes aber nicht, und dass ferner der Zusatz von Eis zu dem überkalteten Wasser des Bechers alsbald eine reichliche Krystallisation hervorrief. Auf eine Kennzeichnung des Wesentlichen und des Zufälligen verzichtet indessen Fahrenheit bezüglich seiner Beobachtungen ausdrücklich, da er wegen eingetretener warmer Witterung die Versuche nicht fortsetzen konnte. An die ihm sonst geläufige Benutzung von Kältemischungen hat er offenbar für diesen Zweck nicht gedacht.

Die Beobachtung Fahrenheits wurde bald bestätigt, ohne dass indessen weiteres von Belang hinzugefügt worden wäre; M. Triewald, Musschenbroek, Brugmanns und Mairan[1]) machten Mitteilungen über ähnliche Beobachtungen. Ebenso findet sich a. a. O. die Bemerkung, dass am geschmolzenen Fette ähnliche Erscheinungen auftreten. Auch die Überkaltungsvorgänge am Quecksilber, welche wegen ihres Auftretens bei der Messung tiefer Temperaturen Interesse erregten, wurden vielfach untersucht.

Einen wesentlichen Fortschritt findet man erst bei J. T. Lowitz, der bei Gelegenheit seiner später mitzuteilenden Entdeckung der Übersättigungserscheinungen das entsprechende Verhalten überkalteter Flüssigkeiten, insbesondere an dem von ihm zuerst in krystallisierbarer Form rein dargestellten Eisessig schildert[2]).

Er hatte bei den Salzlösungen ermittelt, dass die Krystallisation übersättigter Lösungen sicher durch einen Krystall des vorhandenen Salzes eingeleitet wird, und dabei beobachtet, dass auch überkalteter Eisessig die gleiche Eigentümlichkeit zeigt. „Am auffallendsten lassen sich diese schönen Phänomene beim Eisessig zeigen, der einen sehr hohen Grad von Überkältung annimmt. Man mag dem über seinen Krystallisationspunkt erkälteten Eisessig ein Salz zusetzen, welches man will, ja selbst Krystallen der Weinstein- oder Zuckersäure, so wird dennoch keine Krystallisation erfolgen; in dem Augenblicke aber, da man ihn mit einem kleinen Teilchen festen Eisessig in Berührung bringt, erstarrt er selbst des Sommers bei kühler Witterung durchaus zu einem festen krystallinischen Körper.“

Über den von Lowitz erreichten Standpunkt ist die Wissenschaft lange Zeit nicht hinausgelangt.

---

[1]) Gehlers phys. Wörterb. **1**, 678. 1787.
[2]) *Crells chemische* Annalen **1**, 3. 1785.

51. **Weitere Untersuchungen der Überkaltungserscheinungen.** Während die den Überkaltungserscheinungen ähnlichen Verhältnisse der Übersättigung [1]) eine sehr vielfältige Bearbeitung erfahren haben, lassen die spärlichen Mitteilungen über jene einfacheren Vorgänge keinen wesentlichen Fortschritt erkennen; vielmehr setzte sich mehr und mehr die Anschauung fest, dass sie überhaupt des gesetzmässigen Verhaltens entbehren. Erst aus jüngster Zeit rührt eine Arbeit von W. Ostwald [2]) her, welche sich insbesondere auf die Frage bezieht, welche Menge fester Substanz zur Aufhebung der Überkaltung erforderlich ist.

Die Versuche wurden vorwiegend mit Salol (Salicylsäure-Phenylester) ausgeführt, welches sehr bequem Überkaltungserscheinungen beobachten lässt. Der Stoff schmilzt bei 39·5°, und eine geschmolzene Probe bleibt unbegrenzt lange flüssig, wenn sie gegen den Zutritt von Stäubchen des festen Stoffes geschützt ist, was gar keine Schwierigkeit macht. Andere Stoffe können beliebig mit dem überkalteten Salol in Berührung gebracht werden, ohne dass Erstarrung eintritt; ebensowenig wirkt heftige Bewegung oder das Reiben mit scharfkantigen Gegenständen, das man so oft als Mittel gegen Überkaltung angegeben findet. Dass auch nach längerer Zeit die flüssigen Tropfen nicht durch irgendwelche Veränderungen zu erstarren unfähig geworden waren, konnte leicht durch Einsäen eines festen Krystalles erwiesen werden.

Die Mengen festen Salols, welche das überkaltete zum Erstarren bringen, sind sehr gering. Ein Menschenhaar ist ohne Einwirkung auf überkaltetes Salol. Streicht man mit dem Haar über einen festen Krystall des Stoffes und bringt es dann in das flüssige Salol, so ruft es sofort Erstarrung hervor. Man braucht zu diesem Zwecke nicht etwa einen besonderen Druck anzuwenden; ein leises Überstreichen, wobei das Haar nur wenig gekrümmt wird, genügt in den meisten Fällen. Ist man sehr vorsichtig, so gelingt es auch zuweilen, das Haar keimfrei abzuheben, so dass es nicht auf die Flüssigkeit wirkt; doch trifft dies vielleicht nur einmal unter zehnen zu.

Da ein Haar eine unebene Oberfläche hat, die wie eine Feile auf den weichen Salolkrystall wirken mag, so wurde es durch ein möglichst fein gezogenes Glashaar ersetzt. Auch hier trat die Wirkung mit grosser Regelmässigkeit ein. Wurde das Haar nach der Berührung mit dem Krystall zwischen den Fingern abgestrichen, so verlor es auch nach zwanzigmaligem Durchziehen seine Wirkung nicht. Zwischen zwei Blättern

[1]) Die Übersättigungserscheinungen treten bei Gleichgewichten zweiter und höherer Ordnung auf und werden dort eingehend behandelt werden.

[2]) Zeitschr. f. ph. Chemie *22, 289. 1897.*

von weichem Kautschuk konnte indessen das Salol ziemlich leicht abgewischt werden. Hat man ein abgebrochenes Haar genommen, so bleibt leicht an der Basis etwas haften, was Krystallisation hervorruft; man kann dies vermeiden, wenn man ein ausgezogenes Haar nimmt.

Ein Glashaar wurde durch Berührung wirksam gemacht und dann in feinem Quarzpulver abgespült. Es blieb wirksam, und auch das Quarzpulver hatte einen Teil der Wirksamkeit angenommen, indem einige Proben, aber nicht alle, Erstarrung hervorriefen.

Ein Glasstreifen von 3 mm Breite wurde durch Ausbreiten von geschmolzenem Salol und Erstarrenlassen desselben mit einer festhaftenden Schicht überzogen, deren Oberfläche durch kräftiges Abreiben von allen losen Teilen befreit wurde. Wurde von diesem Glasstreifen etwas von einem zarten Pulver (Quarzmehl) aufgenommen und dieses Pulver ohne weitere Reibung in den überkalteten Tropfen geschüttet, so begann alsbald die Krystallisation.

In keinem Falle wurde versäumt, durch einen blinden Parallelversuch die Unwirksamkeit der benutzten Materialien und Gegenstände zu prüfen.

Die aktiv gemachten Stoffe behalten ihre Wirksamkeit nicht dauernd. Ein Glashaar, das mehrfach über festes Salol geführt worden war und deshalb in seiner ganzen Länge überall Wirksamkeit zeigte, verlor sie an vielen Stellen bereits nach fünf Minuten langem Verweilen an der Luft. Eine Anzahl solcher präparierter Haare wurde in einen leeren Exsikkator (um den Zutritt von Staub zu vermeiden) gebracht; nach drei Stunden konnten sie ihrer ganzen Länge nach durch Tropfen von flüssigem Salol gezogen werden, ohne irgendwelche Wirkungen auf dieses zu äussern. Zehn oder fünfzehn Minuten nach dem Bestreichen findet man beim Durchziehen durch den flüssigen Tropfen nur einzelne Stellen wirksam. Bei einiger Geschicklichkeit gelingt es, die Krystallisation des ganzen Tropfens zu vermeiden, wenn auch sich Knoten von erstarrtem Salol am Glashaar bilden; man muss zu diesem Zwecke nur verhindern, dass die Krystalle am Glasfaden mit der Glasplatte, auf welchem der Tropfen liegt, in unmittelbare Berührung kommen. Dann kann man an den knopfartigen Verdickungen, die sich auf dem Faden ausbilden, die Zahl der Stellen zählen, an welchen noch Wirksamkeit im Augenblicke des Versuches vorhanden war.

Angesichts der aus diesen leicht zu wiederholenden Versuchen hervorgehenden enormen Empfindlichkeit der Reaktion schien es fast aussichtslos, die Erscheinungen messend verfolgen zu wollen. Indessen war es doch der Mühe wert, einige Versuche in dieser Richtung zu

machen. Der Plan war, den wirksamen Stoff nach Art der Homöopathen mit einem indifferenten Material zu verreiben, und durch stufenweise Verdünnung des Ausgangsmaterials seine Konzentration in messbarer Weise auf sehr geringe Beträge zu bringen. Bekanntlich erfolgt die Bereitung der homöopathischen Heilmittel derart, dass man durch Verdünnung des Ausgangsstoffes mit seinem neunfachen Gewicht eines indifferenten Stoffes (es wird bei festen Stoffen ausschliesslich Milchzucker dazu verwendet) seine Konzentration auf ein Zehntel bringt; ein Teil dieser Verreibung giebt mit weiteren neun Teilen Milchzucker die zweite Potenz und so fort. Die n-te Verreibung enthält dann, gleichmässige Verteilung vorausgesetzt, 10^{-n} g des wirksamen Stoffes im Gramm, und man gelangt so sehr bald auf sehr kleine Mengen.

Einige Vorversuche ergaben bald, dass auf diesem Wege eine Grenze thatsächlich erreichbar ist; während die ersten Verreibungen von festem Salol noch wirksam waren, gelangte ich bald zu Verdünnungen, in denen das Gemisch vollkommen die Wirkung versagte. Es ergab sich auch auf diesem Wege der schon von früheren Beobachtern gezogene Schluss, dass es sich bei diesen Auslösungen des überkalteten Zustandes um materielle, an das wirkliche Vorhandensein des festen Körpers gebundene Wirkungen handelt, und nicht etwa, wie die vorbeschriebenen Versuche fast vermuten liessen, um eine Eigenschaft, welche die Überträger der Wirkung durch blosse Berührung mit der festen Substanz, ohne Transport materieller Teilchen, annehmen.

Die ersten Verreibungsversuche, die mit Salol, sowie mit Thymol angestellt wurden, ergaben ein ziemlich unerwartetes Resultat. Bezeichnen wir nach Art der Homöopathen die aufeinanderfolgenden, nach Zehnerpotenzen fortschreitenden Verdünnungen mit D 1, D 2, D 3 u. s. w., so stellte sich heraus, dass Salol in der Verreibung D 3 noch wirksam war, in der folgenden D 4 dagegen nicht. Das Ergebnis war ziemlich dasselbe, ob zum Verreiben Milchzucker oder Quarzpulver benutzt wurde.

Überlegt man, dass zu einem Versuche etwa 0·1 mg des Pulvers genommen wurde, so folgt, dass eine Probe D 4 10^{-8} g Salol enthielt, eine Probe D 3 dagegen 10^{-7} g. Da der Stoff annähernd das spezifische Gewicht des Wassers hat, so folgt daraus, dass die in der unwirksamen Probe enthaltene Stoffmenge einen Würfel von 0·022 mm darstellen würde, also eine mikroskopisch leicht sichtbare Grösse. Der wirksame Würfel hätte die Grösse 0·045 mm.

Dies Ergebnis steht in auffallendem Widerspruch mit den früher mitgeteilten Versuchen, welche die ausserordentliche Empfindlichkeit der Reaktion mit *kleinsten Stoffmengen* zur Anschauung gebracht haben.

Die Aufklärung ergiebt sich indessen aus den Versuchen über die Vergänglichkeit der Infektionswirkung (S. 384). Denn die Deutung jener Versuche ist offenbar die, dass die sehr geringen Salolmengen in der angegebenen Zeit verdampfen und den infizierten Glasfaden rein und wirkungslos hinterlassen.

Nun kann man sich allerdings leicht dagegen schützen, dass das Salol aus dem Gemisch verdampft, indem man dieses in verschlossenen Gefässen herstellt und aufbewahrt. Das Ergebnis ist indessen das gleiche: die verdünnteren Gemische zeigen sich unwirksam, auch wenn man die ganze Herstellung in verschlossenen Gefässen vorgenommen hat.

Die Gemische zeigten alle folgendes eigentümliche Verhalten. Gleich nach der Herstellung waren grössere Verdünnungen wirksam; die frischen Verreibungen D 4 und D 5 brachten den überkalteten Tropfen sicher, D 6 brachte ihn oft zum Erstarren. Diese Eigenschaft verlor sich aber mit der Zeit, und nach einem bis zwei Tagen stellte sich dauernd der früher geschilderte Zustand ein, dass die Wirkung bereits bei D 4 verschwunden war.

Auch dieser Vorgang war davon unabhängig, ob das Gemisch offen oder verschlossen aufbewahrt wurde; ein Wegdampfen des Salols konnte also nicht die Ursache sein. Ebensowenig war es ein vollständiges Verschwinden des Salols aus dem Gemisch. Dagegen spricht zunächst, dass es sowohl beim Milchzucker, wie beim Quarz stattgefunden hatte; bei dem letzteren ist eine chemische Einwirkung ausgeschlossen. Ferner wurde das Vorhandensein des Salols in dem Gemisch D 4 nachgewiesen. Es wurde dazu eine Menge von etwa 200 g des Gemisches in einem grossen Scheidetrichter mit Petroleumäther extrahiert; beim Verdunsten blieb ein flüssiger Rückstand. Dieser konnte dadurch leicht als unverändertes Salol erkannt werden, dass er bei der Berührung mit einem über festes Salol gezogenen Platindraht sofort erstarrte. Damit ist bewiesen, dass die Unwirksamkeit der Verreibung D 4 nicht von einer Zerstörung des vorhandenen Salols herrührt, sondern nur davon, dass es die Eigenschaft des festen Salols nicht mehr besitzt.

War sonach das Salol zwar vorhanden, doch ohne die Fähigkeit, den überkalteten Tropfen zum Erstarren zu bringen, so blieb nur der Schluss übrig, dass es nicht mehr im festen Zustande vorhanden war, und dieser scheint nach allem am wahrscheinlichsten. Wir wissen, dass an der Grenzfläche zwischen festen Stoffen und Dämpfen immer eine Wechselwirkung derart stattfindet, dass die letzteren sich dort verdichten, und aus den Versuchen Bunsens[1]) ist uns bekannt, mit welcher Zähig-

[1]) *Wied. Ann.* **24**, 321. 1885.

heit die letzten Anteile Wasser an Glasflächen haften, mit welcher Kraft also die ersten gebunden werden. Auch die Oberfläche des Verdünnungsmittels Quarz oder Milchzucker muss den Saloldämpfen gegenüber eine solche Verdichtungswirkung ausüben und dahin streben, sich mit diesen zu sättigen. Da der Dampfdruck des Salols bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein ist, so erfordert der Vorgang auch bei sehr geringen Stoffmengen eine verhältnismässig lange Zeit.

Dass die Annahme eines solchen Zustandes des Salols nichts den bekannten Thatsachen Widersprechendes hat, ergiebt eine kleine Überschlagsrechnung. Nehmen wir die Feinheit des Quarzpulvers derart an, dass es aus Würfelchen von 0·001 mm Seite besteht, was nach mikroskopischen Messungen des Materials annähernd zutrifft, so ist die Menge von 0·0001 g Salol, die in 1 g des Gemisches D 4 vorhanden ist, auf die Oberfläche von $0{\cdot}4 \times 10^{12}$ Würfelchen verteilt, deren jedes die Oberfläche von 6×10^{-8} qcm hat. Dies giebt eine Gesamtoberfläche von $2{\cdot}4 \times 10^{4}$ cm^2 und damit eine Schicht von 4×10^{-9} g auf ein qcm. Dies ist weniger, als Magnus (I, 1089) für die Adsorption der schwefligen Säure an Glasoberflächen gefunden hatte, denn diese betrug 0·0008 ccm oder $2{\cdot}5 \times 10^{-6}$ g auf ein cm^2, war also etwa 600 mal beträchtlicher. Wenn auch die Grundlagen dieser Rechnung auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so ergiebt sich doch wenigstens sicher die Möglichkeit der vorgeschlagenen Erklärung.

Sehr bemerkenswert ist die Thatsache, dass, in welchem Zustande das Salol auch vorhanden ist, es jedenfalls nicht mehr die Eigenschaft eines festen Körpers hat. An später mitzuteilenden Versuchen mit Salzen, die nicht flüchtig sind, wird sich zeigen, dass solche Stoffe in viel weitgehenderem Masse geteilt werden können, ohne ihre Eigenschaften als feste Körper zu verlieren, während andererseits dem Salol ähnliche Stoffe, wie Thymol, die bei gewöhnlicher Temperatur einen wenn auch geringen Dampfdruck haben, sich diesem ganz ähnlich verhalten und schon bei geringer Verdünnung als feste Körper verschwinden.

Erwärmt man eine Probe Salolgemisch D 3 auf steigende Temperaturen, so bleibt sie bis zum Schmelzpunkt dieses Stoffes, 39·5°, wirksam, darüber hinaus verschwindet die Wirkung plötzlich. Ich habe nicht genauer geprüft, ob beide Punkte vollkommen zusammenfallen, doch ist, falls ein Unterschied vorhanden, dieser nur gering.

Die erhitzt gewesene Probe bleibt nach dem Erkalten unwirksam und verändert diesen Zustand auch bei langem Aufbewahren nicht. Auch Schütteln und Reiben ändert nichts. Fügt man aber die kleinste Spur von nicht sterilisiertem Salolgemisch D 3 hinzu und verreibt sie

mit dem sterilisierten, so wird in ganz kurzer Zeit wieder die ganze Menge wirksam. Dies zeigt, dass die Oberfläche des Gemisches nicht im stande ist, die Menge von 0·001 g auf 1 g Verdünnungsmittel derart aufzunehmen, dass das Salol dauernd die Eigenschaften des festen Stoffes verliert. Vielmehr bleibt in der erhitzt gewesenen Probe das Salol allerdings so lange im überkalteten Zustande, als keine Berührung mit einem Krystall des festen Stoffes eintritt; wird aber eine solche Berührung bewerkstelligt, so krystallisiert sofort ein Teil des Salols wieder in fester Form aus.

Es bedarf wohl kaum eines Hinweises, dass freiwillig unwirksam gewordenes Gemisch D 4 durch Verreiben mit einer Spur von wirksamem D 3 nicht oder nur vorübergehend wirksam wird.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob das unwirksam gewordene Salol in D 4 sich im flüssigen oder im gasförmigen Zustande an der Oberfläche des Pulvers adsorbiert findet. Die Antwort scheint mir dahin gehen zu müssen, dass es gasförmig vorhanden ist, soweit bei Schichten von dieser geringen Dicke noch von einer Verschiedenheit dieser beiden Aggregatzustände die Rede sein kann. Denn aus später mitzuteilenden Versuchen geht hervor, dass Salze mit den Eigenschaften des festen Zustandes in Pulvern bestehen können, die an Luftfeuchtigkeit viele tausend- und millionenmal mehr Wasser enthalten, als zur Auflösung der vorhandenen Mengen erforderlich wäre. Dieses Wasser hat also hier sicher nicht die Eigenschaften des gewöhnlichen flüssigen Wassers, Salze zu lösen, und man wird den richtigen Ausdruck der Thatsachen weniger leicht verfehlen, wenn man unter solchen Umständen den adsorbierten flüchtigen Stoff als gasförmig und nicht als flüssig ansieht. Doch verliert, wie wiederholt gesagt werden mag, bei Schichten von einer Dicke, die mit dem Wirkungsbereich der Oberflächenenergie (den sogenannten molekularen Dimensionen) von gleicher Ordnung ist, der Begriff der Aggregatzustände seinen bestimmten Sinn.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die Krystallisation überkalteter Schmelzen nicht nur durch „Keime" des fraglichen Stoffes in fester Gestalt ausgelöst wird, sondern auch durch i s o m o r p h e Keime. Bei übersättigten Lösungen ist dies längst bekannt; dass es auch bei Schmelzen eintritt, wurde mittels m-Chlornitrobenzol bewiesen. Dieses lässt sich leicht überkalten und erstarrt nicht, wenn es mit einem frischen Glasfaden in Berührung kommt. Hat man diesen aber noch so leise an einem Krystall von m-Bromnitrobenzol gerieben, so bewirkt er vollkommen sicher die Erstarrung. Das isomere p-Chlornitrobenzol ist auch *in grösseren Stücken* ohne jede Wirkung, und ebenso p-Bromnitrobenzol.

52. Der stetige Übergang fest-flüssig. Das Vorhandensein von Überkaltungserscheinungen, die ganz denselben Charakter haben, wie die beim Übergange Dampf-Flüssigkeit beobachteten, zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande, lässt den Schluss zu, dass eine Betrachtung, wie die von J. Thomson im ersteren Falle angewendete, auch hier zweckmässig sein kann. Man wird mit anderen Worten annehmen, dass auch zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande stetige Übergänge vorhanden sind, die im allgemeinen wegen des Auftretens unmöglicher Zwischenzustände sich physisch nicht durchführen lassen, die aber in einen kritischen Punkt auslaufen, von dem ab Flüssigkeit und fester Körper stetig in einander übergehen.

Fig. 25.

Fig. 26.

So nahe der Gedanke liegt, so ist er doch nur wenig erörtert worden, und Versuche zu seiner Prüfung scheinen nicht angestellt zu sein. Der erste, der sich damit beschäftigt hat, scheint Poynting[1]) gewesen zu sein; kurze Zeit später und von ganz anderen Betrachtungen ausgehend, ist M. Planck[2]) zu gleichen Anschauungen gekommen.

Um ohne viel Worte die Änderungen der Auffassung und Darstellung zu bringen, welche durch die Annahme des stetigen Überganges bewirkt wird, sind entsprechend den Modellen Fig. 21 und 22 die Modelle Fig. 25 und 26 gezeichnet, welche diesen Übergang zur Darstellung bringen. Die Isothermen und Isobaren Fig. 19 und 20, S. 371 und 372 werden gleichfalls durch geschwungene Linien stetig verbunden, welche die horizontale Gerade der heterogenen Zustände ersetzen.

[1]) Phil. Mag. (5) 12, 32. 1881.
[2]) Wied. Ann. 15, 446. 1882.

Was die Schlüsse anlangt, die man aus der Ausdehnung der erwähnten Betrachtungen auf den Übergang flüssig-fest ziehen kann, so war beim Verdampfen der kritische Zustand durch das Gleichwerden der beiden spezifischen Kapazitätsgrössen, des spezifischen Volums und der spezifischen Entropie gekennzeichnet, indem der Übergang zwischen beiden Zuständen weder eine Änderung des Volums, noch eine Wärmetönung mehr bedingt. Das gleiche werden wir auch vom kritischen Zustande fest-flüssig verlangen. Steigert man den Druck, unter dem ein im Gleichgewicht befindliches fest-flüssiges System steht, so ändert sich der Schmelzpunkt, und gleichzeitig das spezifische Volum beider Bestandteile. Wir werden nun erwarten müssen, dass eine Druckvermehrung schliesslich immer in solchem Sinne wirken wird, dass sich beide spezifischen Volume einander nähern, d. h. dass der Compressionskoëffizient[1]) der Form mit dem grösseren Volum grösser sein muss, als der der Form mit kleinerem Volum. Gleichzeitig muss mit steigendem Druck auch die Schmelzwärme abnehmen, und muss in dem Augenblicke Null werden, in welchem beide spezifischen Volume bei der Schmelztemperatur gleich werden. Dann wird zwischen der festen und der flüssigen Form kein Unterschied mehr bestehen, und der kritische Zustand ist erreicht. Auch dieser wird durch bestimmte kritische Werte von Druck, Temperatur und Volum (wozu noch die gewöhnlich vernachlässigte kritische Entropie gehört) gekennzeichnet sein, welche für jeden Stoff besondere, charakteristische Werte haben.

Sind diese Überlegungen richtig, so wird man drei von einander unabhängige Kriterien der Annäherung oder Entfernung vom kritischen Zustande haben. Es muss gleichzeitig die Volumänderung beim Schmelzen, die latente Schmelzwärme und die Breite des metastabilen Gebietes grösser, kleiner und schliesslich gemeinsam gleich Null werden. Unter vergleichbaren Umständen, z. B. bei chemisch ähnlichen und isomorphen Stoffen, wird man aus der Grösse oder Kleinheit des einen Wertes auf entsprechende Beträge der anderen Werte schliessen können.

Untersuchungen unter diesem Gesichtspunkte sind noch nicht vorgenommen worden.

In seiner oben (S. 374) erwähnten Arbeit hat Poynting annäherungsweise die kritische Temperatur des Eises aus der Verschiedenheit der Wärmeausdehnung und aus der Veränderlichkeit der Schmelzwärme mit der Temperatur auf — 120° und den kritischen Druck auf mehr als 16000 Atm. geschätzt. Auch hat er wegen der Näherung, die die

[1]) Es handelt sich hier nicht um den isothermen Kompressionskoëffizienten, sondern um den längs der Schmelzpunktskurve.

Übergangspunkte bei sehr grossen negativen Drucken erfahren würden, vermutet, dass ein zweiter kritischer Punkt bei + 14° und einem Druck von etwa — 2000 Atm. liegen könnte. Auf Grund allgemeiner Betrachtungen bin ich gleichfalls zu der Forderung eines zweiten kritischen Punktes für alle schmelzbaren festen Körper gelangt; die entsprechenden Darlegungen folgen weiter unten.

53. **Der kritische Punkt und die Krystalleigenschaften.** Die Forderung, dass oberhalb des kritischen Punktes ein stetiger Übergang zwischen den Eigenschaften der festen und der flüssigen Form vorhanden ist, führt zu merkwürdigen Schlüssen, wenn man auf die der Krystallform zukommenden besonderen Eigenschaften achtet. Da wirkliche Flüssigkeiten immer isotrop sind, so hat man zu erwarten, dass durch die Annäherung an den kritischen Zustand, der bei Stoffen von gewöhnlicher Beschaffenheit bei hohen Drucken und oberhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperaturen zu suchen ist, die der krystallinischen Beschaffenheit zukommenden Richtungsverschiedenheiten aufhören werden. Für die Krystallform besagt dies, dass mono- und trikline Krystalle bei zunehmendem Druck ihre Axen mehr und mehr senkrecht zu einander richten werden, dass ferner sie und die rhombischen wie quadratischen Krystalle die Verschiedenheiten der Axenlängen verlieren werden, kurz dass alle Krystallformen durch Kompression sich dem regulären System nähern müssen. Damit ist bezüglich der optischen Eigenschaften auch das Isotropwerden verbunden: die Kompression muss die Doppelbrechung vermindern. Schliesslich giebt es noch gewisse Grössen, wie namentlich die Elastizitätseigenschaften, die auch bei regulären Krystallen mit der Richtung verschieden sind. Bei solchen kann man (I, 934) diese Eigenschaftswerte als Funktionen der Richtung durch eine geschlossene krumme Fläche mit den Symmetrieeigenschaften des Krystallsystems, dem der Körper angehört, darstellen. Für diese Fläche muss man verlangen, dass sie sich mit der Annäherung an den kritischen Zustand der Kugelform nähert.

So hypothetisch diese Betrachtungen erscheinen, so liegen doch bereits einige Thatsachen vor, die sich ihnen gut anschliessen. Auf die naheliegende Frage, wie wir uns physikalisch den Übergang fest-flüssig bei und über dem kritischen Punkte zu denken haben, ist zu antworten, dass bei hohen Drucken fast alle Körper sich als plastische verhalten. Solche Erscheinungen sind beim Bearbeiten der Metalle vielfach bekannt, und Tresca[1]), der sich mit den Formänderungen der Metalle

---

[1]) C. rend. 59, 754. 1864 u. ff.

vielfach beschäftigt hat, kennzeichnet die Erscheinung ausdrücklich als ein Fliessen.

Nicht weniger häufig beobachtet man plastische Umformungen an krystallinischen Gesteinen durch die sehr langsam aber intensiv wirkenden Druckkräfte bei geologischen Vorgängen. Endlich giebt es manche Krystalle, wie Gips und Salmiak, welche bedeutende Verbiegungen und einseitige Verdrückungen schon durch geringe Drucke gestatten, ohne ihren Zusammenhang zu verlieren.

Das Zusammenfliessen krystallisierter Stoffe durch starken Druck ist experimentell namentlich von Spring[1]) nachgewiesen und studiert worden. So hat er z. B. aus Pulver von Kalium- oder Natriumnitrat durch Druck porzellanartig durchscheinende Massen erhalten, die härter waren, als das geschmolzene Salz. Unter solchen Umständen zeigen also die festen Körper die Eigenschaft, ebenso wie die Flüssigkeiten den ihnen gebotenen Raum völlig auszufüllen, und keine eigene Gestalt zu haben.

Ferner sei auf die oben (S. 370) erwähnten Versuche von Demerliac hingewiesen, aus denen hervorgeht, dass bei einigen Körpern die Veränderlichkeit des Schmelzpunkts mit dem Druck sich einem Grenzwert nähert. Da die Erscheinungen nicht näher beschrieben sind, so lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten, dass hier wirklich der kritische Punkt erreicht war, doch dürfte die Vermutung nicht abzuweisen sein, dass es sich hier um eine Annäherung an den kritischen Punkt handelt.

Den allmählichen Übergang aus dem flüssigen Zustande in den amorphen festen als Beleg für die Möglichkeit des kritischen Überganges anzusehen, würde zu Irrtümern führen. Amorphe feste Körper sind in dem hier in Betracht kommenden Sinne nur Flüssigkeiten mit sehr grosser innerer Reibung.

54. **Flüssige Krystalle.** Endlich scheinen diese Betrachtungen auch für die merkwürdige Erscheinung der fliessenden Krystalle den Schlüssel zu enthalten. Mit diesem Namen hat Lehmann[2]) gewisse Stoffe bezeichnet, deren erster von Reinitzer[3]) entdeckt worden ist, welche die mechanischen Eigenschaften des flüssigen Aggregatzustandes verbunden mit der den Krystallen zukommenden Eigenschaft der optischen Anisotropie zeigen. Die Stoffe sind Cholesterylbenzoat, Hydrocerotin-

[1]) Bull. Ac. Belg. (2) **65**, 746. 1878 und viele spätere Abhandlungen.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 462. 1889. — Wied. Ann. **40**, 401 und **41**, 525. 1890.

[3]) Sitzungsber. Wien. Ak. **94**, II, 719 und **97**, I, 161. 1889.

benzoat und -acetat. Bald darauf fand Gattermann am Azoxyphenetol und Azoxyanisol die gleiche Eigenschaft. Am zugänglichsten sind die Krystalle des ölsauren Kaliums [1]).

Die Eigenschaften dieser Stoffe lassen sich dahin kennzeichnen, dass sie doppeltbrechende Flüssigkeiten sind. Bei niederer Temperatur sind die Stoffe gewöhnliche feste Krystalle, die bei einer bestimmten höheren Temperatur eine Schmelzung erleiden. Die Schmelze ist aber auch bei völliger Reinheit des Stoffes nicht klar, sondern milchig trübe und zeigt die Eigenschaft der Doppelbrechung. Erhöht man die Temperatur weiter, so tritt etwas wie ein zweiter Schmelzpunkt bei einer ganz bestimmten Temperatur ein, indem die Trübung plötzlich verschwindet; die Substanz ist dann optisch isotrop und verhält sich wie eine gewöhnliche Flüssigkeit.

Dass man es hier mit einem ganz bestimmten, dem Schmelzen durchaus vergleichbaren Übergange zu thun hat, geht ausserdem noch aus den Versuchen von R. Schenk [2]) hervor, welcher durch Zusätze von fremden Stoffen den Übergangspunkt herabdrücken konnte wie einen gewöhnlichen Schmelzpunkt. Dabei ergab sich, dass die Konstante ungeheuer gross war, entsprechend einem sehr geringen Werte der Umwandlungswärme. Ebenso ist die Volumänderung bei der Umwandlung sehr gering, im Falle des Cholesterylbenzoats sogar nicht mehr nachweisbar.

Mir scheint die angemessenste Auffassung dieser merkwürdigen Verhältnisse die zu sein, dass wir es mit Stoffen zu thun haben, welche schon bei gewöhnlichem Drucke ihrem kritischen Punkte sehr nahe sind. Deshalb ist der grösste Teil der Unterschiede zwischen fest und flüssig bereits geschwunden und der geringe Betrag der Volum- und Wärmeänderung beim Schmelzen lässt erwarten, dass man durch verhältnismässig geringe Drucksteigerungen in das stetige Gebiet wird gelangen können. Als Kennzeichen dafür müsste die Doppelbrechung durch Druck stetig kleiner werden und beim Überschreiten des kritischen Druckes verschwinden.

55. **Zweiphasige Gebilde. Vierter Fall: Fest-fest.** Das Gleichgewicht zweier hylotroper Formen von festem Aggregatzustande hat in weitgehendem Masse Ähnlichkeit mit dem eben betrachteten, so dass man die dort gewonnenen Einsichten hier überall verwerten kann.

---

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. ph. Chemie 18, 91. 1896.

[2]) Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift, Marburg 1897.

Nur nach zwei Richtungen sind charakteristische Unterschiede vorhanden. Einmal bilden feste Körper meist keine Gemische, stellen also fast immer Phasen konstanter Konzentration dar, wodurch sich der Fall in bestimmter Hinsicht sehr vereinfacht. Andererseits werden die Verzögerungs- und Überschreitungserscheinungen, die im vorigen Falle einigermassen selten waren, hier zur Regel, und es sind umgekehrt die schnell und scharf erfolgenden Umwandlungsvorgänge Seltenheiten.

Aus diesem Grunde ist man auch von jeher geneigt gewesen, die hier vorhandenen Unterschiede als chemische im Gegensatz zu den „physikalischen" Unterschieden der Aggregatzustände aufzufassen. Da andererseits wirkliche chemische Unterschiede, insbesondere Verschiedenheiten der aus den abweichenden Formen zu erhaltenden Umwandlungsprodukte nicht nachgewiesen werden konnten, entstand der einigermassen widersprechende Begriff der physikalischen Isomerie[1]), der wenigstens als Name noch jetzt nicht ganz verschwunden ist. Doch scheint er gegenwärtig durch die ältere und sachgemässere Bezeichnung der Polymorphie verdrängt zu sein. Hylotrope Stoffe von festem Aggregatzustande nennt man demgemäss polymorph. Die Erscheinung der Polymorphie ist fast ebenso verbreitet und allgemein, wie die Änderung der Aggregatzustände.

Die Verschiedenheit polymorpher Formen ist an den festen Aggregatzustand gebunden und verschwindet mit dem Übergang in den flüssigen, gelösten oder gasförmigen.

56. **Geschichtliches.** Die Entdeckung der Thatsache, dass Verschiedenheit der Krystallgestalt ohne jede Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung und unter gegenseitiger Umwandelbarkeit möglich ist, gehört E. Mitscherlich zu, der sie bereits zu Beginn seiner Arbeiten über die Isomorphie beobachtete, indem er Natriumphosphat in zwei verschiedenen Formen auffand. Etwas später[2]) hat er ein sehr unzweideutiges Beispiel am Schwefel untersuchen können, und von dieser Arbeit an ist der wissenschaftliche Nachweis der Thatsache zu rechnen. „Ich habe seit der Bekanntmachung meiner zweiten Arbeit diesen Gegenstand weiter verfolgt, und ich darf es jetzt als eine ausgemachte Thatsache ansehen, dass ein und derselbe Körper, es ist gleichgültig, ob er zusammengesetzt ist oder einfach, zwei verschiedene krystallinische Formen annehmen kann." Um dies nachzuweisen, beschreibt Mitscherlich eingehend die Krystall-

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, 97. 1877.
[2]) Abh. Berl. Ak. **43**, 1822—23. — Berz. J. B. **71**, 1825.

form des natürlichen Schwefels und zeigt, dass auch der aus Lösungsmitteln (bei niedriger Temperatur) krystallisierte Schwefel die gleichen rhombischen Gestalten besitzt. Der aus dem Schmelzfluss krystallisierte Schwefel ist dagegen monoklin. Schmilzt man den natürlichen rhombischen Schwefel, so krystallisiert er aus der Schmelze monoklin; löst man die monoklinen Krystalle in einem Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff, auf, so schiesst er rhombisch an.

In einer unveröffentlicht gebliebenen Arbeit vom Jahre 1832 [1]), die sich wesentlich auf die Formen der Sulfate bezieht, ist die weitere Angabe zugefügt: „In einer früheren Abhandlung habe ich es schon angeführt, aber kein besonderes Gewicht darauf gelegt, dass in den Krystallen, die durch Schmelzen erhalten werden, bei einer niedrigen Temperatur die einzelnen Teile der Materie ihre Lage gegeneinander verändern, indem der durchsichtige Krystall nach einigen Tagen undurchsichtig wird und dann aus einer Menge von Krystallen von der Form besteht, in der der Schwefel bei der niedrigen Temperatur krystallisiert; umgekehrt ist es beim natürlichen Schwefel, der bei einer Temperatur von etwas über 100°, wodurch er noch nicht schmilzt, gleichfalls seine Durchsichtigkeit verliert."

Auch bei einigen Salzen kommen solche Erscheinungen vor; in derselben Abhandlung erwähnt Mitscherlich, dass die Sulfate und Selenate der Metalle der Magnesiumgruppe mit 7 Atomen Wasser in drei verschiedenen Krystallformen auftreten können, die unter Umständen ineinander übergehen. „Wenn man die Krystalle des selensauren Zinkoxyds, die ich früher anführte, nur auf ein von der Sonne erwärmtes Papier legt, so werden sie augenblicklich verändert und bestehen nun aus einer grossen Anzahl kleiner Krystalle von dieser zweiten Form." Auch den Einfluss der Temperatur hat Mitscherlich hier bereits wesentlich richtig erkannt. „Wenn also eine Substanz nach Verschiedenheit der Temperatur verschiedene Formen annehmen kann und bei einer gewissen Temperatur die Form, in der sie bei dieser Temperatur krystallisiert, angenommen hat und dann eine Temperatur erhält, bei der sie in der zweiten Form krystallisieren würde, so verändern die einzelnen Teile, obwohl die Masse fest bleibt, ihre Lage so, dass neue Krystalle von der zweiten Form in einem Krystall der ersten Form sich bilden."

Tiefere Einsicht in den entscheidenden Einfluss der Temperatur findet sich dann in Mitscherlichs Beobachtungen am Quecksilberjodid [2])

---

[1]) Ges. Schriften von E. Mitscherlich, Berlin 1896. S. 311.

[2]) Pogg. Ann. 28, *116. 1833.*

vom folgenden Jahre. Er unterscheidet die plötzliche Farbenänderung dieses Stoffes sehr sachgemäss von der allmählichen, wie sie z. B. beim Quecksilberoxyd stattfindet, als eine Erscheinung ganz anderer Art. „Wenn die Temperatur der gelben Masse bis zu einem bestimmten Punkte sinkt, so ändert sich die gelbe Farbe plötzlich in eine intensiv rote um. . . . Die Veränderung geht plötzlich und ruckweise vor sich; manchmal kann man einzelne Krystalle unverändert bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten lassen, ohne dass sie sich verändern; stösst man aber an das Papier, worauf sie liegen, oder berührt man sie, so findet die Veränderung plötzlich statt. . . . Man kann diese roten Krystalle durch Erwärmen wieder gelb machen, ohne sie schmelzen oder sublimieren zu brauchen, wenn man nur etwas vorsichtig verfährt, und dabei gleichfalls den plötzlichen Übergang der roten Farbe in die gelbe beobachten."

57. **Untersuchungen von Frankenheim.** Etwas später als Mitscherlich beschäftigte sich Frankenheim mit den Erscheinungen der wechselseitigen Umwandlung. Seine Arbeiten[1]) vermehren unsere Kenntnis zwar durch den Nachweis zahlreicher weiterer Fälle; in der Erfassung des Gesetzmässigen der Erscheinung stehen sie aber merklich den älteren Mitscherlichs gegenüber zurück. So hat er beobachtet, dass aus Salpeterlösungen unter dem Mikroskop zuerst rhomboëdrische Krystalle anschiessen, die später durch das Fortwachsen inzwischen entstandener rhombischer aufgezehrt werden. Ferner fand er, dass ausser durch Schmelzen der Schwefel in monoklinen Formen auch dadurch erhalten werden kann, dass man ihn bei höherer Temperatur aus Lösungsmitteln krystallisieren lässt. Weiter verdankt man ihm die Einführung eines Verfahrens zum Nachweis von Umwandlungen, das auf der Beobachtung der Abkühlungs- oder Erwärmungsgeschwindigkeit beruht. Jede derartige Umwandlung erfolgt unter Wärmeentwickelung bei der Abkühlung, unter Wärmeverbrauch bei der Erwärmung; beobachtet man also unter gleichförmigen Verhältnissen den zeitlichen Verlauf dieser Erscheinungen, so treten bei Temperaturen, bei denen Umwandlungen stattfinden, Verzögerungen im Gange des Thermometers ein, durch welche solche Vorgänge verraten werden, wenn man sie auf andere Weise nicht gewahr wird. Die erste Anwendung des Verfahrens findet sich in einer Untersuchung, durch welche der Übergang des leichtflüssigen geschmolzenen Schwefels beim Erhitzen in die schwerflüssige dunkelbraun gefärbte Form und umgekehrt als eine allotrope Umwandlung unter Aufnahme bez. Freiwerden von Wärme gekennzeichnet wird.

[1]) Pogg. Ann. **37**, 637; **39**, 376. 1836; **40**, 447. 1837. — J. f. pr. Ch. **16**, 1. 1839.

Während aber Mitscherlich ganz richtig das Aufhören der Verschiedenheit beim Verlassen des festen Zustandes erkannt hatte, behauptet Frankenheim auf Grund der folgenden (irrtümlichen) Beobachtung die Existenz der verschiedenen Modifikationen sogar in Dampfgestalt. Wenn man eine mit roten und gelben Krystallen von Quecksilberjodid bedeckte Glasplatte so schwach erwärmt, dass die Krystalle zwar sublimiert werden, ihre Farbe aber nicht ändern, so sieht man auch auf der oberen Platte gelbe und rote Krystalle durcheinander. Da aber die Temperatur selbst auf der unteren Platte nicht gross genug war, um die roten Krystalle gelb zu machen, so musste sie auf der oberen Platte noch niedriger bleiben. Wenn sich daher hier gelbe Krystalle finden, so können sie nur aus den gelben Krystallen der unteren Platte entstanden sein, deren Dämpfe von der unteren Platte aufgestiegen sind und sich auf der oberen niedergeschlagen haben. Aus dieser Beobachtung geht also hervor, dass die der höheren Temperatur angehörige Art des Quecksilberjodids sich nicht nur bei niedrigen Temperaturen erhalten kann, wenn sie in einer höheren gebildet ist, sondern dass sie sich auch in niederen Temperaturen bildet, und dass der Dampf des gelben Jodids von dem des roten verschieden ist."

Ferner vermischt Frankenheim die Erscheinung der Polymorphie mit der der chemischen Isomerie, und dies scheint ihn besonders veranlasst zu haben, das Fortbestehen der Verschiedenheit auch in Dampfgestalt für wahrscheinlich zu halten. Er fasst seine Ansichten in folgende Sätzen zusammen[1]):

„1. Die isomeren Körper haben verschiedene Schmelz- und Siedepunkte; ihre Dämpfe haben in der Regel verschiedene spezifische Gewichte.

2. Sobald die Erwärmung eines der isomeren Körper (A) eine gewisse Grenze (m^0) überschreitet, wird er zerstört und geht in einen anderen Zustand (B) über.

3. A kann nie in einer höheren Temperatur sein, B aber wohl in einer niederen nicht nur existieren, sondern auch entstehen.

4. Wenn B in einer niederen Temperatur als m^0 von A berührt wird, so verwandelt es sich vom Berührungspunkt aus in A; aber die Dauer der Umwandlung ist sehr verschieden, bald augenblicklich über grössere Räume, bald braucht sie ganze Stunden, um $^1/_{100}$ Linie zurücklegen.

[1]) Journ. f. pr. Ch. 16, 1. 1839.

5. Auch durch Berührung mit fremden Körpern, insbesondere durch starke Erschütterung, durch Ritzen, wird B, wenn seine Temperatur unter m^0 ist, in A verwandelt, jedoch nicht immer.

6. Die Verwandlung von A in B ist von Wärmeentwickelung begleitet."

„Der Übergang von A und B ist also in vielen Beziehungen dem zwischen dem festen und dem flüssigen Zustande ähnlich. In beiden Fällen ist latente Wärme. Niemals kann ein Körper oberhalb seines Schmelzpunkts fest sein, aber unterhalb seines Schmelzpunkts kann er nicht nur im flüssigen Zustande verharren, sondern auch, wie ich längst gezeigt habe, entstehen. Aber sowie der flüssige Körper von dem festen berührt wird, und auch durch andere Ursachen, erstarrt er augenblicklich. Indessen darf man sich nicht dadurch verleiten lassen, den Unterschied der isomeren Körper in eine Reihe zu stellen mit dem der Aggregatzustände . . . Diese Ansicht wäre unrichtig, denn es ist beim Schwefel und bei den Kohlenwasserstoffen ausgemacht, dass auch Flüssigkeiten einander isomer sein können, und bei dem Quecksilberjodid und vielen aus C, H und O bestehenden Stoffen, dass auch Gase und Dämpfe es sein können... Isomere Körper sind vielmehr als gänzlich verschiedene Körper anzusehen, die nur in einer Eigenschaft übereinstimmen, und physikalisch betrachtet, weniger Ähnlichkeit miteinander haben, als mehrere isomorphe Körper. Eine stärkere Analogie als mit den Aggregatzuständen haben sie sogar mit den verschiedenen Hydraten eines Salzes, die in ihrer Entstehung und Erhaltung in mehreren Umständen von ähnlichen Ursachen abhängen, als die isomeren Körper."

Es hat ein grosses Interesse, das Gemisch von richtigen und falschen Vorstellungen in den vorliegenden Sätzen aufzulösen. Die wesentlichste Quelle des Irrtums bildet die schon betonte Verwechselung der chemischen Isomerie mit der Polymorphie. Hierzu ist zu beachten, dass wenige Jahre vorher, 1833, Berzelius erst den Begriff der Isomerie in die Wissenschaft eingeführt hatte, und dass die sich eben entwickelnde organische Chemie fast täglich neue Fälle derselben zu Tage förderte. Es wird zu allen Zeiten, wo ein neuer Begriff sich als besonders weitgreifend und nützlich erweist, die Neigung bestehen, ihn überall, auch über seinen berechtigten Kreis (der ja eben erst zu ermitteln ist) anzuwenden, und Fehler solcher Art, wie wir sie hier gemacht sehen, gehören zu den häufigsten in der Geschichte der Wissenschaft.

Frankenheim hat selbst in einer viel später geschriebenen Abhandlung[1]) sich der richtigen Auffassung wieder mehr genähert, und durch

[1]) Pogg. Ann. **92**, 354. 1854.

e eingehendere Untersuchung am Salpeter das Verhältnis zwischen
r stabilen und der nichtstabilen Form klar aufgefasst. Wie schon
merkt, krystallisiert der Salpeter zuweilen in Rhomboëdern, die aber
ben den rhombischen Krystallen nicht bestehen können, sondern sich
diese verwandeln. Bei einer höheren Temperatur, die nahe unter
m Schmelzpunkt des Salpeters liegt, kehrt sich aber das Verhältnis
n; der rhombische Salpeter verwandelt sich in rhomboëdrischen, und
eser stellt die beständige Form dar.

„Die Salpeter-Gattung, wenn man mir diesen Ausdruck erlauben
ill, hat also zwei Arten, eine prismatische, welche ich mit α be-
ichnen will, und eine rhomboëdrische β. Beide entstehen und erhalten
ch in Temperaturen von -10^{0}, der niedrigsten, bei der ich beob-
htet habe, bis wahrscheinlich gegen 300^{0}. Aber nur α ist während
eses Temperaturintervalls normal. β geht durch verschiedene Ur-
chen, namentlich wenn es mit einem Krystall der Art α berührt wird,
diese Art über; β ist also anormal.

„Oberhalb einer Übergangstemperatur, die ϑ sein mag, ist
doch β normal, und zwar so sehr, dass α, sobald es bis zur Tempe-
atur ϑ erwärmt wird, plötzlich in β übergeht.

„In der Nähe des Schmelzpunktes des Salpeters giebt es also, .. bloss
, und kühlt sich der geschmolzene Salpeter ab, so kann er entweder
einen Zustand bis in die gewöhnliche Temperatur hin bewahren, oder
r fängt bei einer ϑ nicht überschreitenden Temperatur mit seiner Um-
andlung an, und setzt diese während seiner Abkühlung fort, bis er in
iner mehr oder weniger niedrigen Temperatur ganz zu α geworden ist."

Gegen diese Darstellung der Thatsachen ist nichts einzuwenden.

58. **Schmelzpunktsunterschiede polymorpher Formen.** An dem
leichen Stoffe, der zum Nachweis der Thatsache der Polymorphie ge-
ient hatte, dem Schwefel, gelang auch der Nachweis, dass die beiden
ormen thatsächlich verschiedene Schmelzpunkte haben. Die Beobach-
ung ist von Brodie[1]) gemacht worden; er fand, dass, wenn man durch
hnelles Erwärmen und die Anwendung grösserer Krystalle die Um-
andlung vermeidet, dem rhombischen Schwefel ein fester Schmelz-
nkt von $114 \cdot 5^{0}$ zukommt, während der monokline bei 120^{0} schmilzt.
ilweise umgewandelte Proben schmelzen nach Brodie zwischen diesen
mperaturen, doch handelt es sich hier um eine verwickeltere Erschei-
ng, denn ausser der Polymorphie giebt es noch einen anderen Um-
nd, von dem der Schmelzpunkt abhängt. Ist der Schwefel einiger-

[1]) Proc. Roy. Soc. 7, 24. — Phil. Mag. (4) 7, 439. 1854.

massen über seinen Schmelzpunkt erhitzt gewesen, so schmilzt er hernach bei etwas niedrigerer Temperatur, die bis 112° hinuntergehen kann. Brodie schreibt dies ganz richtig der Bildung von zähem Schwefel in der Schmelze zu und hat sich auch überzeugt, dass solche niedrig schmelzende Proben einen Anteil Schwefel enthalten, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Die Thatsache ist bemerkenswert als ein Fall, wo eine allotrope Form auf die andere als ein fremder Stoff wirkt, der nach dem allgemeinen Gesetze (I, 741) die Schmelztemperatur erniedrigt.

Man könnte fragen, warum der monokline Schwefel dies dem rhombischen gegenüber nicht thut, und umgekehrt. Dass es nicht geschieht, ist ein weiterer Beweis dafür, dass diese beiden verschiedenen Formen nur im festen Zustande existieren; es giebt also keine Lösung von monoklinem Schwefel in geschmolzenem rhombischen, sondern nur Gleichgewichte zwischen diesem und flüssigem, oder dem anderen und flüssigem Schwefel. Im Falle des zähen Schwefels liegt dagegen eine solche Möglichkeit vor, denn der zähe Schwefel ist amorph, somit als ein flüssiger Stoff aufzufassen; die Verschiedenheit seiner Eigenschaften von dem leichtflüssigen Schwefel bei gleicher Temperatur ist also eine wirkliche Isomerie (wahrscheinlich Polymerie), die vorübergehend auch im flüssigen Zustande bestehen bleibt. Darum drückt auch eine Lösung von zähem Schwefel in leichtflüssigem dessen Erstarrungspunkt herab, wie dies jeder fremde Stoff thut.

Dieser Gesichtspunkt wird durch die weiter von Brodie berichteten Thatsachen bestätigt und erweitert. Der Schmelzpunkt des die zähe Form enthaltenden Schwefels lässt sich nicht unter 112° bringen; solcher niedrigst schmelzender Schwefel kann indessen verschiedene Mengen von zähem Schwefel enthalten, wie durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff nachgewiesen wurde. Hier wird man annehmen müssen, dass die Löslichkeit des zähen Schwefels in leichtflüssigem begrenzt ist, und dass die weiteren Mengen, die sich bilden, der Lösung nur mechanisch beigemengt sind. Die eigentümliche physikalische Beschaffenheit des stark erhitzten Schwefels spricht gleichfalls für eine solche Auffassung.

59. **Polymorphie bei Kohlenstoffverbindungen.** Während bei Elementen und anorganischen Stoffen die Thatsache der Allotropie wohlbekannt war und auch als theoretisch bedeutsam angesehen wurde[1],

---

[1]) Berzelius hat (Pogg. **61**, 1. 1844) eine ausführliche Abhandlung über die Hypothese geschrieben, dass die Elemente ihre allotrope Form auch in ihren Verbindungen beibehalten werden könnten und dass dies die Ursache der Isomerie *bei den letzteren sein* könnte.

dauerte es ziemlich lange, bis in der organischen Chemie ähnliche Fälle entdeckt wurden und zur Beobachtung gelangten; ihre vollständige Deutung hat noch viel länger auf sich warten lassen.

Die erste Beobachtung dieser Art, welche ich in der Litteratur angetroffen habe, ist von Jungfleisch[1]) an dem durch Nitrieren von Monochlorbenzol erhaltenen Chlordinitrobenzol 1:2:4 gemacht worden. Er hatte dabei durch kleine Verschiedenheiten des Verfahrens, über die er sich nicht genügende Rechenschaft verschaffen konnte, ausser der gewöhnlich entstehenden, bei 50° schmelzenden Substanz eine andere von anderem Habitus und dem Schmelzpunkte 43° erhalten. Diese Krystalle erhielten sich in geschlossenem Gefässe unverändert. „Bringt man aber einen Krystall der anderen Verbindung in die Flasche, so verlieren jene alsbald ihre Durchsichtigkeit, sie werden undurchsichtig und milchig wie Wachs, wobei sie aber ihre Form behalten; sie erfahren, mit einem Worte, bei der Berührung mit dem isomeren Körper eine Veränderung, die, wenigstens dem Anscheine nach, der Umwandlung des prismatischen Schwefels in oktaëdrischen völlig ähnlich ist."

Dabei haben die Krystalle den Schmelzpunkt 50° angenommen; aus Schwefelkohlenstoff krystallisieren sie gleichfalls in der entsprechenden Form der stabilen Krystalle; solche vom Schmelzpunkt 43° konnten nicht beobachtet werden, obwohl die Lösung bis zum letzten Tropfen krystallisiert wurde.

Jungfleisch ging nun an Versuche, die erste Form in die zweite zu verwandeln. „Ich muss gestehen, dass das Studium dieser Frage mir sehr grosse Schwierigkeiten gebracht hat, so dass ich es mehrere Male verlassen habe; erst nach unzähligen Versuchen bin ich zum gesuchten Ergebnis gelangt."

„Nimmt man die aus Äther wohlkrystallisierte Substanz der ersten Form, schmilzt sie und lässt erkalten, so zeigt der Stoff fast immer die Erscheinung der Überkaltung; plötzlich erstarrt er dann unter Bildung sehr schöner, mit den ursprünglichen identischer Krystalle. Unter diesen Umständen erleidet der fragliche Stoff keinerlei Veränderung.

„Wenn man aber, statt den Stoff langsam erkalten zu lassen, die Abkühlung beschleunigt und ihn „abschreckt", indem man z. B. den Boden des Gefässes in eine Kältemischung taucht, so sieht man den Stoff langsam erstarren, indem er ein Aussehen annimmt, das von dem früheren sehr verschieden ist. Er bildet kleine Krystalle, die sich zu einer durchscheinenden Masse zusammenhäufen. Hat die Krystallisation

[1]) Ann. chim. phys. (4) *15*, *239*. *1868*.

so begonnen, und lässt man die Erkaltung langsamer fortschreiten, so bilden sich grössere Krystalle, die sich verzweigen und verfilzen, und deren Form nicht bestimmbar ist. Wird die Abkühlung weiter langsam fortgesetzt, so sieht man bald Krystalle von gänzlich anderer Form auftreten, die mit denen des ersten Versuches, d. h. mit den Krystallen der ersten Art, identisch sind. Von diesem Augenblicke ab entwickeln sich beide Arten von Krystallen gleichzeitig; sie sind sich so wenig ähnlich, dass es unmöglich ist, sie zu verwechseln. Es kommt ein Augenblick, wo die Masse erstarrt ist, und ein Krystall der einen Form mit einem der anderen in Berührung kommt: dann beobachtet man die folgende Erscheinung. Der durch die plötzliche Abkühlung entstandene farnkrautähnliche Krystall wird alsbald milchig und undurchsichtig an der Stelle, wo er vom anderen berührt worden ist; dann vergrössert sich der undurchsichtige Punkt und bildet einen Fleck, der schnell weiter wächst und sich mit anderen, ähnlich entstandenen vereinigt, so dass nach Ablauf weniger Minuten die ganze Masse umgewandelt ist. . . . In anderen Fällen, wo der Stoff eine vollständigere Abschreckung in allen seinen Teilen erfahren hat, sei es, dass die Operation besser gelungen ist, sei es durch häufigere Wiederholung, bleibt die Masse völlig durchscheinend und lässt keine Spur der stabilen Krystalle beobachten. Auch bleibt sie eine unbestimmte Zeit lang so durchscheinend. . . . Berührt man sie aber mit einem Krystall der ersten Form, so wird der berührte Punkt der Mittelpunkt einer Rückverwandlung, die mit der identisch ist, die sich bei gleichzeitiger Krystallisation der beiden Formen vollzieht. . . . Die Geschwindigkeit der Rückverwandlung ist immer gross, aber nicht konstant; sie scheint sich etwas mit der Temperatur zu ändern, bei der man arbeitet."

Jungfleisch erörtert nun die Frage, ob der instabile Stoff mit dem unmittelbar erhaltenen, bei 43° schmelzenden identisch ist oder nicht; er entscheidet sich, wenn auch nicht ganz sicher, im Sinne der Identität, weil auch die abgeschreckte Masse den Schmelzpunkt 43° hat. Bringt man in einer solchen Masse durch Berührung mit einem stabilen Krystall einen umgewandelten Fleck hervor und taucht dann das Gefäss in Wasser von 45° bis 48°, so schmilzt die durchscheinende Masse schnell, während der Fleck fest bleibt, und sich durch Weiterwachsen in der Flüssigkeit vergrössert.

Jungfleisch setzt nun mit grosser Klarheit den wesentlichen Unterschied auseinander, den die gewöhnliche chemische Isomerie mit dem hier beobachteten Falle zeigt. So entstehen beim Nitrieren von Chlorbenzol zwei wohlunterschiedene Mononitrokörper (später Ortho- und Para-

chlornitrobenzol genannt), die sich auf keine Weise ineinander verwandeln lassen, und die verschiedene Abkömmlinge, z. B. verschiedene Chloraniline, geben. Hier handelt es sich um chemische Isomerie, d. h. Verschiedenheiten, die bei den Abkömmlingen bestehen bleiben. Die beiden Dinitrochlorbenzole lassen sich dagegen leicht ineinander verwandeln und verhalten sich ähnlich, wie oktaëdrischer und prismatischer Schwefel; hier liegt also physikalische Isomerie oder Dimorphie vor. Es ist dies wohl das erste Mal, wo der Ausdruck physikalische Isomerie gebraucht wird.

Allerdings ist die Sache in diesem Falle nicht ganz so einfach, denn Jungfleisch hatte aus den beiden verschiedenen Formen auch zwei verschieden krystallisierende und schmelzende Chlornitroaniline erhalten, was auf eine wirkliche chemische Isomerie hindeutet. Indessen finden sich keine Angaben darüber, ob die beiden letzteren Verbindungen nicht auch auf ähnliche Weise ineinander verwandelbar sind, wodurch die Anomalie verschwinden würde[1]). Auch scheint Jungfleisch seine Absicht, über die isomeren Nitrochloraniline Eingehenderes zu berichten, nicht zur Ausführung gebracht zu haben.

60. **Benzophenon.** Unzweideutiger, als in diesem ersten Falle, wurde eine Polymorphie im organischen Gebiete bald darauf von Zincke[2]) beobachtet. Dieser hatte bei der Oxydation von Diphenylmethan ein Produkt erhalten, das nach der Entstehung, dem Siedepunkte und der Analyse Benzophenon sein musste, sich von diesem aber durch eine andere Krystallform und einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, 26° statt 48°, unterschied. Die gleichen Eigenschaften zeigte ein bei der Darstellung von Acetophenon erhaltenes Nebenprodukt, das auch Benzophenon sein sollte. Aus benzoësaurem Kalk dargestelltes Benzophenon zeigte dagegen die bekannten Eigenschaften, „so dass faktisch die Existenz zweier Benzophenone erwiesen schien. Inzwischen war jedoch mit dem Oxydationsprodukte des Diphenylmethans eine Umwandlung vor sich gegangen; die meisten Krystalle waren milchig und trübe geworden und zeigten jetzt das Verhalten des gewöhnlichen Benzophenons... Das Destillat aus Methylphenylketon war dagegen noch unverändert, es liess sich bei 26° schmelzen und gab nach dem Hineinwerfen eines Krystalls die schon erwähnten Erscheinungen. Als aber, während die Bildung

[1]) Im Handbuche von Beilstein sind die beiden Dinitrochlorbenzole als che- [illegible] -dings unter Zufügung eines Fragezeichens, angeführt, vermut- [illegible] -wähnten Umstandes. Eine eingehendere Untersuchung [illegible]

[2]) [illegible]

jener kalkspatartigen (niedrig schmelzenden) Krystalle in der Flüssigkeit vor sich ging, etwas Benzophenon hinzugefügt wurde, erstarrte das Ganze unter Erhitzung zu diesem Körper. In umgekehrter Weise liess sich der Versuch nicht ausführen; geschmolzenes Benzophenon wurde nicht durch einen Krystall der leicht schmelzbaren Modifikation in diese übergeführt, es erstarrte unverändert, und der Krystall wirkte nur als fester Körper".

Zur Erklärung der Erscheinung werden molekulare Hypothesen angedeutet, die indessen nicht mehr, als eine Übersetzung der Thatsachen in die hypothetische Sprache sind. Wichtiger ist die Bemerkung, dass ähnliche physikalische Isomerien häufiger zu existieren scheinen, wofür alsbald einige Beispiele angeführt werden.

61. **Untersuchungen von O. Lehmann.** In der That mehrten sich sehr bald die Fälle der Polymorphie organischer Verbindungen: Zincke selbst[1]), V. v. Richter[2]), Laubenheimer[3]) und andere wiesen auf einzelne Fälle hin. Eine Zusammenfassung des Beobachteten und die Feststellung der vorhandenen Gesetzmässigkeiten verdanken wir O. Lehmann[4]), dessen Arbeit über physikalische Isomerie nach ihrer dauerhaften systematischen, wie ihrer vergänglichen molekularhypothetischen Seite hin einen grossen Einfluss auf die Ansichten der Chemiker bezüglich des Gegenstandes ausgeübt hat.

Lehmann betont zunächst die völlige Übereinstimmung der Vorgänge bei Änderungen des Aggregatzustandes mit denen bei den Übergängen physikalisch isomerer Stoffe; insbesondere wird das Vorhandensein einer bestimmten Übergangstemperatur deutlicher als bisher hervorgehoben und durch Versuche erläutert. Diese wurden mittelst des Krystallisationsmikroskopes ausgeführt, welches die Erwärmung des Objektes und die Regelung seiner Temperatur mit Hülfe eines kleinen Brenners und eines abkühlenden Luftstromes gestattet. Auf diese Weise kann gezeigt werden, dass derartige Übergänge durch geringe Änderungen der Temperatur beliebig vor- und rückwärts verlaufend gemacht werden können. Auch der Einfluss, den der Druck auf diese Temperatur haben muss, wird in Analogie der Versuche von Bunsen und W. Thomson (I, 1013) richtig theoretisch ausgesprochen, wenn auch nicht durch Versuche geprüft.

Als wesentlich neu tritt die Unterscheidung zweier Arten umwandlungsfähiger Stoffe auf. Die eine verhält sich wie Schwefel,

---

[1]) Ber. 1874, 7714. [2]) Ber. 1875, 1427.
[3]) Ber. 1876, 760. [4]) Ztschr. f. Kryst. **1**, 97. 1877.

d. h. es besteht eine bestimmte Umwandlungstemperatur, oberhalb deren die eine, unterhalb deren die andere Form beständig ist und auf Kosten der anderen wächst. Ausserdem besteht aber noch eine andere Klasse von Stoffen, wie die von Zincke beobachteten Formen des Benzophenons, von denen überhaupt nur die eine beständig ist und wo eine Umwandlungstemperatur fehlt. Im Zusammenhange mit seinen molekularhypothetischen Spekulationen, die in dieser Erstlingsarbeit die unmittelbare Darstellung des Thatsächlichen vielfach überwuchern, nimmt Lehmann im ersten Falle das Vorhandensein von molekularer Polymerie, im zweiten von Metamerie an, ohne jedoch eine Möglichkeit zu haben, einen experimentellen Beweis dafür zu erbringen. Die Ausdrücke sind viel gebraucht worden, wenn auch Lehmann selbst in Anerkennung ihres ganz hypothetischen Charakters sie später[1]) aufgegeben und durch die besseren Enantiotropie und Monotropie ersetzt hat, von denen der erste die Gegenseitigkeit, der zweite die Einseitigkeit der Umwandlung zum Ausdruck bringt. Der Unterschied im Verhalten beider Gruppen ist, wie bereits in der ersten Auflage dieses Buches bemerkt wurde (I, 695), darin begründet, dass bei den enantiotropen Stoffen der Umwandlungspunkt unterhalb der Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Form liegt, während bei den monotropen Schmelzung eintritt, bevor die Umwandlungstemperatur erreicht wird.

Wesentlich ist ferner, dass Lehmann die Möglichkeit der Überschreitung der Übergangstemperatur in beiderlei Sinn als eine sehr häufige, fast allgemeine Erscheinung kennen lehrt, im Gegensatz zu Frankenheim, der (S. 397) die Überschreitung nach oben für unmöglich angesehen hatte. Endlich ist noch der als Summe der gemachten Beobachtungen gegebene Satz hervorzuheben, dass bei monotropen Stoffen die metastabile Form immer den niedrigeren Schmelzpunkt hat. Wir werden später sehen, dass diese Beziehung keine zufällige, sondern eine nothwendige ist.

Über die Geschwindigkeit, mit der sich die Umwandlung vollzieht, wenn der Stoff aus dem metastabilen in den stabilen Zustand übergeht, macht Lehmann die allgemeingültige Bemerkung, dass sie in nächster Nähe des Umwandlungspunktes am geringsten ist, und mit der Entfernung von diesem zunimmt. Bei abnehmender Temperatur erreicht sie indessen meist einen grössten Wert, auf den wieder eine Verlangsamung folgt, die mit einem vollständigen Stillstande der Umwandlung enden kann. In molekularhypothetischem Sinne wurde dies mit einer Abnahme

---

[1]) Molekularphysik 1, 119. Leipzig 1888.

der „Beweglichkeit" der Molekeln bei niedrigerer Temperatur gedeu
wir werden darin einen besonderen Fall der allgemeinen Thatsache
kennen, dass die Geschwindigkeit jeder Reaktion mit abnehmen
Temperatur schnell geringer wird.

Die eben ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten werden nun in L
manns Abhandlung durch ein sehr ausgedehntes experimentelles Ma
rial erläutert, welches zeigt, dass die bis dahin als relativ selten an
sehenen Erscheinungen der Polymorphie gerade unter den organisc
Stoffen ungemein häufig sind, ja fast zur Regel gehören. Da es s
meist nur um den qualitativen Nachweis der Polymorphie und die Z
ordnung zu einer der beiden Klassen handelt, so kann von der Mitt
lung der Einzelfälle hier abgesehen werden, von denen sich eine gro
Zahl in dem erwähnten Werke (Molekularphysik **1**, 119—219) zusa
mengestellt findet.

62. **Untersuchungen von L. Th. Reicher.** Angeregt durch van't H
der bei seinen Studien über das chemische Gleichgewicht (S. 155)
dem allgemeinen Begriff der „Übergangstemperatur" gekommen w
hat L. Th. Reicher[1]) den klassischen Fall des Schwefels einer nähe
Untersuchung unterzogen. Um zunächst die Umwandlungstempera
selbst möglichst genau zu bestimmen, versuchte er die von Lehm
für diesen Zweck unter dem Mikroskop angewandte Methode der Gre
verschiebung anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurde eine dünne Schi
Schwefel zwischen Gläsern erstarren gelassen, die Umwandlung von ei
Seite eingeleitet und dann in der Nähe des Umwandlungspunktes,
zwischen 90° und 100° zu erwarten war, die Verschiebung der Gre
linie beobachtet. Es ergab sich indessen, dass für genaue Bestimmun
das Verfahren nicht brauchbar ist, da in der Nähe der Umwandlun
temperatur die Verschiebung so langsam wird, dass eine merkliche
wegung erst einerseits bei 90°, andererseits bei 100° eintrat.
genügendes Verfahren liess sich dagegen auf der Beobachtung
Volumänderung bei der Umwandlung begründen, da die spezifisc
Volume beider Schwefelarten um 7 Prozent verschieden sind[2]).
Messung geschah in einem Dilatometer nach dem Verfahren von K

---

[1]) Ztschr. f. Kryst. 8, 593. 1884.

[2]) Da im allgemeinen sämtliche Eigenschaften des festen Körpers bei p
morphen Formen verschieden sind, so kann zur Erkennung und Messung der U
wandlung jede Eigenschaft dienen, die selbst gute und bequeme Messung gestat
Wie sich aus den späteren Darlegungen ergeben wird, ist in der That eine zi
lich grosse Mannigfaltigkeit von Eigenschaften diesem Zwecke dienstbar gema
worden.

(I, 998); als Flüssigkeit wurde nach mancherlei Vorversuchen ein Gemisch von Terpentinöl mit 10 Prozent Schwefelkohlenstoff angewandt. Wesentlich für die Schnelligkeit der Reaktion erwies sich, dass vorher etwa die Hälfte des Schwefels in die andere Form umgewandelt worden war, um eine möglichst innige Berührung beider Formen zu sichern.

Für das Verhalten eines so vorgerichteten Apparates ist nun zu erwarten, dass die Flüssigkeit bei konstanter Temperatur ein langsames Sinken zeigen wird, wenn die Temperatur unter dem Umwandlungspunkt liegt, oberhalb des Umwandlungspunktes ein langsames Steigen, und keine Bewegung bei diesem selbst. Genau so verhielt sich das Dilatometer, und die Umwandlungstemperatur ergab sich zu 95·6°. Die gleiche Temperatur wurde erhalten, indem bestimmt wurde, bei welchen Temperaturen eine gleich schnelle Umwandlung in einem und im anderen Sinne stattfand: die Umwandlungstemperatur muss dann nahezu in der Mitte zwischen beiden liegen. Auf diese Weise wurde die gleiche Zahl gefunden, die für den im Dilatometer herrschenden Druck von 4 Atm. gilt.

Auch Gernez[1]) hat, ohne seine Vorgänger zu erwähnen, festgestellt, dass die gegenseitige Umwandlung von rhombischem und monoklinem Schwefel wesentlich von der Temperatur abhängt; er bestimmt die Grenze zwischen 97·6° und 98·4°. Ferner hebt er aber hervor, dass die Umwandlung sicher nur bei Gegenwart der anderen Form erfolgt; ist sie nicht zugegen, so kann eine langwährende Überschreitung des Beständigkeitsgebietes bestehen bleiben. Er nennt die Erscheinung „krystallinische Überhitzung“ (surchauffe cristalline); doch ist der Name irreführend, da es auch eine entsprechende Überkaltung giebt.

Über die Priorität dieser Beobachtungen hat sich zwischen Reicher und Ruys[2]) und Gernez[3]) ein Streit entsponnen, auf den nicht näher eingegangen zu werden braucht, da die Verschiedenheit der beiden Arbeiten aus der vorangegangenen Darstellung deutlich genug ersichtlich ist.

63. **Weitere Untersuchungen.** Eine grosse Anzahl genauer Messungen über die Vorgänge bei der Umwandlung polymorpher Stoffe verdanken wir den Arbeiten von M. Bellati und seiner Arbeitsgenossen. Seine erste derartige Untersuchung, die mit R. Romanese[4]) zusammen ausgeführt worden war, bezog sich auf das Silber- und das Cuprosalz der Quecksilberjodwasserstoffsäure Ag^2HgJ^4 und Cu^2HgJ^4, von denen

[1]) C. r. **98**, 810. 1884. [2]) C. r. **100**, 1593. 1885.
[3]) C. r. **101**, 313. 1885.
[4]) Atti del Istituto Venete (5) **6**, 10[illegible]). — Nuovo Cimento (3) **8**, 215. 1880.

Meusel[1]) nachgewiesen hatte, dass sie bei ziemlich niedriger Temperatur einen schnellen Farbenwechsel aus gelb in rot bez. rot in braun erfahren. Die Verbindungen wurden hergestellt, indem abgewogene Mengen von Quecksilberjodid und einem der beiden Jodüre mit etwas Alkohol zusammengerieben wurden; durch die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Alkohol wird bewirkt, dass unter diesen Umständen eine schnelle Verbindung der Stoffe eintritt (über deren Vollständigkeit man auf diese Weise allerdings nicht sicher ist), die sich durch eine entsprechende Farbenänderung bald erkennen lässt. Da die Verfasser über die Konstitution der wirksamen Verbindung nicht sicher waren, haben sie auch noch in einigen anderen Molekularverhältnissen, als den durch die obige Formel ausgedrückten, das Gemisch hergestellt; indessen er-

Fig. 27.

Fig. 28.

gab sich aus den Versuchen, dass die ausgeprägtesten und stärksten Erscheinungen an den Stoffen auftraten, die nach der obigen Formel zusammengesetzt waren.

Die Untersuchungen bestanden zuerst in Beobachtungen des Erkaltungs- und des Erwärmungsvorganges in der Zeit. Statt aller Zahlen seien die entsprechenden Kurven wiedergegeben; Fig. 27 bezieht sich auf die Silber-, Fig. 28 auf die Kupferverbindung. Die Kurven zeigen deutlich, dass eine Unregelmässigkeit in der Erkaltung eintritt, die auf stattfindende Umwandlungen hinweist; und zwar liegt diese Stelle bei der Kupferverbindung höher als bei der Silberverbindung. Für die genaue Bestimmung einer etwaigen Umwandlungstemperatur sind indessen die Messungen nicht geeignet.

---

[1]) Ber. 3, 123. 1870.

Die Beobachtungen der Farbenänderungen liessen eine Erscheinung zu Tage treten, welche auf ein vom normalen einigermassen abweichendes Verhalten hinweist: das Fehlen eines plötzlichen Überganges und einen sehr grossen Betrag thermischer Nachwirkung. Es wurden zwei Gläser mit dem Silbersalze beobachtet, indem das eine langsam erwärmt, das andere langsam abgekühlt wurde, und dabei wurden die Temperaturen bestimmt, bei denen beide gleiche Farbe hatten. Diese Temperaturen fielen immer verschieden aus, wie die nachstehende Tabelle lehrt.

Erkaltung	Erwärmung
42·6°	48·1°
40·2	47·9
37·0	47·4
36·5	46·1
36·0	44·1
35·1	42·6
34·5	40·6
34·0	37·9

Leider wurde nicht festgestellt, in welcher Weise diese Unterschiede von der Zeit abhängig waren, und ob nach genügend langem Verweilen bei derselben Temperatur doch schliesslich beide Proben die gleiche Farbe annahmen.

Gleiches Verhalten zeigte das Cuprosalz, die Temperaturen gleicher Färbung waren:

Erkaltung	Erwärmung
61·5°	70·6°
57·2	69·6
55·2	65·1
53·2	61·6

Während diese Erscheinungen von den gewöhnlichen abweichen, entsprechen die Änderungen des Volums und die Wärmetönungen beim Durchgang durch die Temperatur der Farbenänderung ganz denen der wöhnlichen enantiomorphen Umwandlung. Beide wurden mit grosser Sorgfalt von Bellati und Romanese untersucht, erstere auf dilatometrischem Wege, die anderen im Mischungskalorimeter.

Für die Untersuchung der Volumänderung wurde die Substanz mit Wasser in ein Dilatometer mit abnehmbarer eingeschliffener Röhre gebracht und die Ausdehnung des Gemenges bestimmt. Da sowohl die Konstanten des Dilatometers, wie auch die Mengen Salz und Wasser genau bestimmt waren, so konnte aus den beobachteten Ständen des Flüssigkeitsfadens im Rohre das Volum des Salzes bei der vorhandenen

Temperatur berechnet werden. Auch diese Ergebnisse sind in Kurven wiedergegeben, Fig. 29. Die ausgezogene Kurve stellt die Erscheinungen bei der Erwärmung, die punktierte die bei der Erkaltung dar; wie man sieht, ähnelt das Bild den „Hysteresisschleifen“ bei der Magnetisierung des Eisens und zeigt die Verzögerung der Umwandlungserscheinung auf das deutlichste. Auch hier sind leider keine Versuche darüber angestellt worden, ob der Verlauf der beiden Kurven von der Zeit abhängig ist oder nicht. Sehr charakteristisch ist die langsame Krümmung am unteren, und die sehr plötzliche am oberen Ende des Gebietes der unregelmässigen Ausdehnung.

Fig. 29.

Was schliesslich die thermischen Messungen anlangt, so wurden diese ausgeführt, indem die Substanz, in dünne Glasröhren von bekannter Wärmekapazität eingeschlossen, längere Zeit auf der gewünschten Temperatur erhalten und dann in einem kleinen Wasserkalorimeter abgekühlt wurde. Dabei ergab sich, dass zwischen den Temperaturen der Farbenwandlung wirklich sehr viel mehr Wärme abgegeben wurde, als darüber oder darunter; auch war die spezifische Wärme in beiden Gebieten verschieden.

Die abgegebene Wärme zwischen T und t betrug für das Silbersalz unterhalb der Umwandlungstemperatur

$$q = 0{\cdot}035648(T-t) + 0{\cdot}00056835(T^2-t^2) - 0{\cdot}0000052621(T^3-t^3)$$

und oberhalb $$q = 1{\cdot}58600 + 0{\cdot}0613035\,T,$$

wobei als untere Temperatur Null genommen ist. Daraus berechnet sich die Umwandlungswärme bei 50° zu 2·087, bei 41° zu 2·0283.

Für das Cuprosalz sind die beiden Formeln

$$q = 0{\cdot}0532068(T-t) + 0{\cdot}000041131(T^2-t^2)$$

und $$q = 1{\cdot}90297 + 0{\cdot}0626421\,T;$$

die Umwandlungswärme folgt zu 0·3619 bei 70° und 2·3210 bei 60°. Auch diese Ergebnisse sind in Kurven, Fig. 30 dargestellt.

Fig. 30.

Versuche, eine etwaige Änderung der Krystallform während der Farbenänderung zu erkennen, führten zu keinem Ergebnisse, da keine beobachtbaren Krystalle, auch keine mikroskopischen, erhalten wurden. Auch gelangen Versuche, eine gegenseitige schnelle Umwandlung der durch Abkühlen bez. Erwärmen erhaltenen, bei gleicher Temperatur verschieden gefärbten Formen durch innige Berührung zu bewerkstelligen, nicht, obwohl die Verfasser auf de[illegible] Versuch, als eine Bestätigung der ihnen hervorgehobenen [illegible] leren Überkaltungserscheinungen, Gewicht legt

So weit die Untersuchungen von Bellati und Romanese. Durch eigene Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Farbenwandlung bei diesen Stoffen wesentlich anders aussieht, als die ähnliche z. B. beim Quecksilberjodid. Während dort die charakteristische Plötzlichkeit und die lokalisierte Beschaffenheit der Umwandlung keinen Zweifel darüber lässt, dass es sich um zwei verschiedene Stoffe handelt, habe ich bei den Doppelsalzen den Übergang immer stetig gefunden, und namentlich niemals beobachten können, dass die Verfärbung von bestimmten Stellen ausgegangen wäre. Die Farben gingen regelmässig durch unmerkliche Abstufungen ineinander über, und niemals konnten verschiedenfarbige, durch eine scharfe Grenzlinie voneinander geschiedene Flecken beobachtet werden.

Von A. E. Baur[1]) sind diese Erscheinungen dahin aufgefasst worden, dass bei 50° das Doppelsalz nicht in eine andere Modifikation übergeht, sondern in Jodsilber und rotes Quecksilberjodid zerfällt; auch giebt er an, dass der Vorgang nur dann scharf eintritt, wenn der Alkohol vorher mit Quecksilberjodid gesättigt war.

Hiergegen lässt sich einwenden, dass das ganz analoge Cuprosalz bei niedriger Temperatur rot ist und bei 70° sich unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie das Silbersalz schwarzbraun färbt. Hier ist eine derartige Annahme mit den beobachteten Farbenänderungen im Widerspruch, da Kupferjodür fast weiss ist.

Alle diese Umstände machen eine erneute Untersuchung des Materials wünschenswert und zeigen, dass neben den oben geschilderten typischen Erscheinungen andere vorhanden sind, die noch der vollständigen Aufklärung harren.

64. **Fortsetzung.** Auf ähnlichem Boden bewegt sich eine mit grosser Sorgfalt ausgeführte Arbeit von G. F. Rodwell[2]) über die Ausdehnungserscheinungen der Halogenverbindungen von Silber, Quecksilber, Blei und Kupfer, sowie einiger Legierungen von diesen. Die Versuchsanordnung bestand in der unmittelbaren Messung der Längenausdehnung gegossener Stäbe von 15 cm Länge; sie befanden sich zwischen zwei beweglichen Stücken, von denen das eine durch eine Mikrometerschraube von 0·24 mm Ganghöhe, die auf $^1/_{500}$ abgelesen werden konnte, bewegt werden konnte, das andere mit einem doppelten Fühlhebel in Verbindung stand, der die Bewegung 5382 mal vergrösserte. Um das Versuchsstück vollständig in einem Ölbade unterbringen zu

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 181. 1896.

[2]) Phil. Trans. **173**, (3) 1125. 1882.

›n und dabei die Wärmeleitung nach dem Messapparat möglichst ›rmeiden, waren die zwischen diesem und dem Stabe eingeschal- Stücke von umgekehrter Y-Form; am oberen Ende drehbar ge- t, teilten sie sich in der Mitte, indem einer der beiden Arme in)lbad reichte und sich gegen den Stab lehnte, während der andere rhalb des Ölbades die Spitze der Schraube, bez. des Fühlhebels ırte. Der mit dem Fühlhebel verbundene Zeiger drehte sich um , wenn die Schraube um 3·5 Windungen gedreht wurde.

Zuerst wurde Silberjodid untersucht. Dieser Stoff wandelt sich, schon Wernicke[1]) bemerkt hatte, bei etwa 150° um, indem er aus krystallinischen Zustande in einen anscheinend amorphen übergeht. :hzeitig ändert sich das Zeichen der Ausdehnung. Wie schon ıu[2]) beobachtet hatte, besitzt Silberjodid bei niedrigen Tempera- ı einen sehr kleinen negativen Ausdehnungskoëffizienten, es ver- ert sein Volum langsam bei steigender Temperatur. Dies Verhalten eckt sich nach den Beobachtungen von Rodwell bis 142°; dann die Zusammenziehung schnell grösser, ist zwischen 148° und 151·3° stark, hört aber bei 156·5° völlig auf. Das Volum bleibt bis 163° rändert, und dann tritt eine Ausdehnung ein, die bis zum Schmelz- te andauert.

Die nachstehende Tabelle giebt die Volume des Silberjodids bei senden Temperaturen, das bei 0° als Einheit genommen.

0°	1·000000
124	0·998765
133	0·998608
142	0·998450
148	0·997469
151·3	0·983609
153	0·981560
156·5	0·980510*
163	0·980510*
200	0·982377
300	0·989298
400	0·996219
500	1·003140
527	1·005008
527 flüssig	1·040908

)ie Stelle unveränderlichen Volums ist durch Sternchen gekenn- ıet; von den beiden bei 527° angegebenen Volumen bezieht sich ine auf den festen, das andere auf den flüssigen Zustand.

[1]) Pogg. Ann. 143, 560. [2]) Compt. rend. 64, 314. 1867.

Leider ist keine Beobachtungsreihe bei fallenden Temperaturen gemacht worden, so dass es nicht bekannt ist, wieviel von dieser Zustandsreihe wirklichen Gleichgewichtszuständen entspricht und wie gross der Rest von langsam in der Zeit verlaufenden Erscheinungen ist, der in diesen Zahlen zur Geltung kommt.

Bromsilber und Chlorsilber zeigen von ähnlichen Umwandlungen nichts; bei ihnen verläuft die Ausdehnung in gewöhnlicher Weise langsam mit der Temperatur zunehmend.

Die drei Halogensilberverbindungen wurden in Gemischen untersucht, die nach molekularen Verhältnissen zusammengesetzt waren. Beziehen wir die Koëffizienten der Reihe nach auf das Jodid, das Bromid und das Chlorid, so war deren Zusammensetzung 1:2:2, 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1, 4:1:1. Alle diese Gemische zeigten die Kontraktionserscheinung, die dem Jodsilber zukommt, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Zustandsänderung um etwa 18 Grade tiefer eintrat, nämlich bei 124° begann und bei 133° aufhörte. Gleichzeitig ist das Temperaturintervall mehr zusammengedrängt. Über diese Temperatur hinaus macht sich eine starke Ausdehnung geltend, die grösser ist, als die irgend eines der Bestandteile.

Quecksilberjodid zeigte bezüglich seiner Ausdehnung weit einfachere Verhältnisse. Bis 126° erfolgt eine nahezu geradlinige Ausdehnung von mässigem Betrage, darüber eine plötzliche Volumzunahme im Zusammenhang mit der Änderung in die gelbe Form, worauf wieder bis zum Schmelzpunkte bei 200° eine geradlinige Ausdehnung mit grösserem Koëffizienten erfolgt.

Bleijodid zeigt ähnlich dem Silberjodid eine Zustandsänderung durch seine Ausdehnung an, die zwischen 250° und 270° verläuft; sie kennzeichnet sich aber nicht durch eine plötzliche Zusammenziehung, sondern eine starke Ausdehnung. In Fig. 31 stellen die Kurven für Silber- und Bleijodid die Verhältnisse zwischen Temperatur und Volum dar. Die dazwischen gezeichnete Kurve bezieht sich auf ein Gemisch beider Jodide nach der Formel $PbJ^2 + AgJ$; sie zeigt dieselben Verhältnisse, welche oben für die Gemische von Jodsilber mit Brom- und Chlorsilber geschildert worden waren. Von den Eigentümlichkeiten des Jodbleis lässt sich dagegen nichts erkennen. Andere Gemische der beiden Bestandteile konnten nicht untersucht werden, da sie beim Erkalten in Stücke zerfielen. Auch die obengenannte Legierung gab beim Erkalten Laute von sich, und beim Anfassen liessen sich Erschütterungen fühlen, die auf dem Übergange des amorphen Jodsilbers in krystallinisches beruhten.

Kupferjodür zeigte im reinen Zustande gleichfalls nur ein ganz einfaches Verhalten, indem es einen kleinen, nahezu konstanten Ausdehnungskoëffizienten besitzt. Es wurde mit Jodsilber im Verhältnis von 2:1, 2:2, 2:3, 2:4, 2:12 zusammengeschmolzen; die Legierungen zeigten wieder ziemlich verwickelte Verhältnisse. Die erste dehnte sich langsam bis 223° aus, worauf der Koëffizient schnell kleiner wird und zwischen 256° und 284° Null wird, d. h. die Substanz erleidet innerhalb dieses Gebietes gar keine Volumänderung. Dann tritt bis 309° eine Zusammenziehung ein, zwischen 309° und 319° ist wieder ein Volumstillstand, und von da ab erfolgt eine starke geradlinige Ausdehnung bis zum Schmelzpunkt.

Fig. 31.

Die anderen Gemische verhielten sich im wesentlichen ähnlich, nur dass die Temperaturen der Umwandlungen sich nach unten verschoben zeigten, und zwar die ersten viel mehr als die letzten. Die Gesamtheit dieser Vorgänge ist in der Fig. 32 (S. 416) dargestellt, die nach den Zahlenangaben der Abhandlung entworfen worden ist.

Im Anschluss an diese Messungen führten Bellati und Romanese[1]) Bestimmungen der spezifischen und Umwandlungswärme der meisten untersuchten Gemische aus. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, in der zuerst die spezifische Wärme unterhalb der Umwandlungswärme c_1, sodann die Umwandlung λ bei der angegebenen Temperatur in kleinen Kalorien für ein Gramm, und schliesslich die spezifische Wärme c_2 oberhalb der Umwandlung angegeben ist.

[1]) Phil. Trans. 173, 1169. 1882.

Fig. 32.

	c_1	λ		c_2
AgJ	0·0544 + 0·0000372 (T + t)	6·25	bei 150°	0·057
$CuJ + 6\,AgJ$	0·05882	8·31	„ 160°	0·058
$CuJ + 2\,AgJ$	0·05653 + 0·0000410 (T + t)	7·95	„ 230°	0·070
$2\,CuJ + 3\,AgJ$	0·0596 + 0·0000280 (T + t)	7·74	„ 240°	0·072
$CuJ + AgJ$	0·06104 + 0·0000295 (T + t)	7·88		
$2\,CuJ + AgJ$	0·06310 + 0·0000260 (T + t)	8·67		
CuJ	0·0684			
$PbJ^2 + AgJ$	0·04746 + 0·0000084 (T + t)	2·556		0·056

Die Buchstaben T und t in den Formeln für die spezifische Wärme ben die Temperaturen an, zwischen denen der Wert zu berechnen ist.

Wie man aus den Zahlen sieht, ist die Umwandlungswärme nahezu e gleiche bei den verschiedenen Mischungen, obwohl die prozentischen nteile an Jodsilber, das die Umwandlung erleidet, ziemlich verschieden nd. Nur das Gemisch mit Jodblei zeigt einen wesentlich kleineren Wert.

65. **Polymorphe Nitrate.** Reinere und gleichzeitig mannigfaltigere Verhältnisse fanden sich beim Kaliumnitrat, dessen Dimorphie schon Frankenheim (S. 399) beobachtet hatte. Bellati und Romanese[1]) überzeugten sich zunächst durch Erkaltungs- und Erwärmungsversuche, dass in der That zwischen 122° und 129° eine beträchtliche Wärmeerscheinung eintritt. Um die Umwandlungswärme zu messen, bestimmten sie die spezifische Wärme des Salpeters nach der Mischmethode für Temperaturen, die unter, wie über der Umwandlungstemperatur lagen. Aus diesen Messungen ergaben sich die nachstehenden Formeln für die spezifische Wärme c unter, und c' über dem Umwandlungspunkt, wobei T die obere, t die untere Temperatur der Messung ist:

$$c = 0{\cdot}2030 + 0{\cdot}000271\,(T + t)$$
$$c' = 0{\cdot}285$$
$$\lambda = 11{\cdot}89.$$

Die Umwandlungswärme λ ist unter der Voraussetzung berechnet, dass die Umwandlungstemperatur bei 122° liegt.

Eine Bestätigung dieser Zahl wurde durch zwei Messungen erlangt, bei denen erstens der Salpeter auf 126·3° erhitzt wurde, ohne dass er diese Temperatur überschritt, während zweitens eine andere Probe erst auf 170° erwärmt und dann lange bei 126·7° gehalten wurde. Die von beiden Proben abgegebenen Wärmemengen betrugen 27·84 und 38·74 cal. auf ein Gramm. Der Unterschied von 10·90 cal. ist etwas kleiner als der vorige, vielleicht wegen eines Anfanges der Umwandlung im ersten Falle.

Durch Beobachtungen mittelst eines Polarisationsapparates überzeugten sich die Verfasser vom Eintreten der Umwandlung in der Nähe von 130°; auch beobachteten sie die bekannten Verzögerungserscheinungen in der Umwandlung, wenn die Temperaturänderung ohne die Gegenwart der andern Phase stattfand.

Ein noch weit geeigneteres Material für derartige Forschungen bot sich im Ammoniumnitrat dar, an dem Lehmann ausser den schon von Frankenheim beobachteten zwei Formen, die denen des Salpeters ent-

[1]) Atti Ist. Veneto *(6) **3**, 653. 1885.*

sprechen, noch zwei andere beobachtet hatte, so dass dieses Salz nicht weniger als vier, in dem engen Temperaturraume zwischen 30° und 125° belegene Formen aufweist. Bellati und Romanese[1]) führten das genauere Studium dieses Stoffes mit den folgenden Ergebnissen durch.

Abkühlungs- und Erwärmungsversuche ergaben alsbald das Vorhandensein von drei Umwandlungspunkten in der Nähe von 33°, 84° und 125°. Infolge des ziemlich grossen Betrages der Umwandlungswärmen und der starken Überschreitungen bei niedrigerer Temperatur zeigten die Kurven nicht nur eine Verzögerung der Abkühlung bez. Erwärmung

Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35.

an diesen Stellen, sondern der Gang des Thermometers kehrte sich auf einige Zeit um, indem z. B. beim Abkühlen die Temperatur auf 30·1° sank, sich auf 31·1° erhob und dann von neuem sank; ebenso stieg beim Erwärmen die Temperatur auf 35·7°, worauf die Umwandlung eintrat, deren Wärmeverbrauch das Thermometer bis 35·0° sinken liess, wonach erneutes Steigen begann. Die Kurven Fig. 33 stellen diese Verhältnisse dar, und zwar bezieht sich je eine der beiden Kurven jeder Figur auf den Abkühlungs-, die andere auf den Erwärmungsvorgang.

Zum Studium der Volumänderungen diente ein Dilatometer mit eingeschliffener geteilter Röhre, dessen Gefäss mit sorgfältig getrocknetem

[1]) *Atti Ist.* Veneto (6) 4, 1395. 1886.

Nitrat gefüllt wurde; darüber kam zur Abhaltung kleiner Teilchen von der Kapillare etwas feine Leinwand, und dann wurde das Ganze mit Terpentinöl unter sorgfältigem Auspumpen der Luftblasen gefüllt. Aus vorgängigen Bestimmungen der Ausdehnung des Glases und des Terpentinöls, sowie der Kenntnis der benutzten Mengen Salz und Öl liess sich die wahre Volumänderung des ersteren berechnen.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 36 dargestellt; es zeigt sich, dass die Umwandlung bei 35° unter sehr starker Volumzunahme erfolgt, während die bei 81° von einer Verminderung des Volums begleitet ist.

Fig. 36.

Dies ist bemerkenswert, da man geneigt sein könnte, zu glauben, dass die bei höherer Temperatur beständige Form stets unter Volumzunahme aus der vorangehenden entsteht. Über die Volumänderung am dritten Übergangspunkt wurden keine genaueren Messungen angestellt; sie geben nur an, dass sie gleichfalls von starker Volumzunahme begleitet ist.

Endlich wurden ähnlich wie beim Salpeter die Umwandlungswärmen aus Messungen der vom erhitzten Salze an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen bestimmt. Als kalorimetrische Flüssigkeit diente Terpentinöl, so dass im Interesse der Genauigkeit das erhitzte Salz mit der Flüssigkeit in unmittelbare Berührung gebracht werden konnte. Die Ergebnisse sind:

Mittlere spezifische Wärme zwischen	0°	und 31°	= 0·407
" " " "	31°	" 82·5°	= 0·355
" " " "	82.5°	" 124°	= 0·426

Umwandlungswärme bei	31°	= 5·02
" "	82·5°	= 5·33
" "	124°	= 11·86

Die Zahlen sind kleine Kalorien und beziehen sich auf 1 g Substanz.

In der Fig. 36 (S. 419) sind die aufgenommenen Wärmemengen als Funktion der Temperatur gleichfalls dargestellt.

66. **Die Schwefel- und Selenverbindungen des Kupfers und Silbers.** Von Faraday war die merkwürdige Thatsache beobachtet worden[1]), dass Schwefelsilber seine Leitfähigkeit durch geringe Änderungen der Temperatur um das Vielfache vermehrt; gleichzeitig wurde nachgewiesen, dass die Leitung eine elektrolytische ist. Hittorf[2]), der diese Verhältnisse messend untersuchte, fand ausserdem im Kupfersulfür ein zweites Schwefelmetall von gleichen Eigenschaften. Bei diesem zeigte sich insbesondere in der Nähe von 105° eine fast plötzliche Abnahme des Widerstandes, und Hittorf schloss daher auf eine bei dieser Temperatur eintretende Änderung des Stoffes, die er allerdings als eine „Erweichung" auffasste, indem er annahm, dass überhaupt der grosse Temperatureinfluss in diesem Falle von der Beförderung der elektrolytischen Leitung durch eine Zunahme der Beweglichkeit der kleinsten Teilchen bewirkt werde. Um sich von dem Eintreten einer schnellen Zustandsänderung bei der fraglichen Temperatur zu überzeugen, stellte er einen Abkühlungsversuch an, der in der That eine auffallende Verzögerung im Gange des Thermometers bei einer etwas niedrigeren Temperatur, 99°, zeigte. In Fig. 37 ist die nach Hittorfs Zahlen gezeichnete Kurve wiedergegeben.

Die zweite, mit $\frac{d\vartheta}{dt}$ bezeichnete Kurve stellt die Differentialquotienten der Zeit nach der Temperatur, d. h. die für die Erkaltung um je einen Grad erforderlichen Zeiten dar, die aus Hittorfs Tabelle durch Division der beobachteten Temperaturintervalle durch die entsprechenden Zeiten erhalten und als Function der Temperatur aufgetragen sind[3]). Wie man sieht, nehmen sie erst regelmässig zu, um beim Umwandlungspunkte plötzlich enorm zu wachsen. Nachdem die Umwandlung abgelaufen ist, tritt wieder das regelmässige Abkühlungsgesetz ein, und die punktierte

---

[1]) Pogg. Ann. **31**, 241. 1834.

[2]) Pogg. Ann. **84**, 1. 1851.

[3]) *In der* Kurve sind einige Unregelmässigkeiten der Beobachtung ausgeglichen.

Verbindungskurve zwischen beiden Stücken zeigt, dass sich der untere Teil als eine Fortsetzung des oberen auffassen lässt.

Man hätte statt des Quotienten $\frac{d\vartheta}{dt}$ den umgekehrten Wert $\frac{dt}{d\vartheta}$, die Abkühlungsgeschwindigkeit, berechnen können, und hätte statt des Maximalwertes der Kurve bei 99° einen Minimalwert erhalten. Indessen überzeugt man sich leicht, dass eine solche Darstellung weniger anschaulich ausfällt, als die oben gewählte.

Sehr bemerkenswert ist, dass ein kleiner Gehalt von Kupfersulfid, CuS, welches mit dem Sulfür in allen Verhältnissen zusammenschmilzt und vermöge seiner metallischen Leitung dessen Leitfähigkeit ungemein

Fig. 37.

vergrössert, auch die thermischen Erscheinungen wesentlich abändert. Die Temperatur der verzögerten Erkaltung ging bis auf 79° herunter, und bei noch etwas mehr Gehalt an Sulfid trat sie überhaupt nicht mehr ein.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine polymorphe Änderung des Sulfürs; die Thatsache, dass diese bei einem verhältnismässig geringen Gehalt an einem anderen Bestandteile ganz ausbleibt, hat ein besonderes Interesse.

Ganz ähnlich verhält sich das Schwefelsilber; bei etwa 175° vermehrt es plötzlich seine Leitfähigkeit, und die Abkühlungsgeschwindigkeit erleidet zwischen *160° und 170° eine* beträchtliche Verminderung.

Die entsprechenden Selenverbindungen beider Metalle verhalten si als metallische Leiter; doch besitzen sie gleichfalls die Eigentümli keit plötzlicher Zustandsänderungen bei bestimmten Temperaturen.

Die gleichen Erscheinungen sind weiter von Bellati und Lussan untersucht worden. Das Material wurde durch Zusammenschmelzen d Metalle mit Selen in abgewogenen Mengen erhalten. Von den beid zeigte namentlich das Kupferselenür ein auffallendes Verhalten des Wid standes, indem dieser zuerst zu-, dann beträchtlich ab- und dann wied zunahm. Die Temperaturen der beiden Änderungen liegen etwa b 100° und 130° und die Kurve Fig. 38 lässt den sehr grossen Betr der Änderung erkennen. Indessen verhält sich der einmal erhitzt g

Fig. 38.

wesene Stab von Kupferselenür beim zweiten Erhitzen etwas and bezüglich der Zahlenwerte, und ebenso werden beim Abkühlen nic dieselben Widerstandsgrössen bei gleicher Temperatur erhalten, wie be Erwärmen. Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist leid nicht vorgenommen worden.

Silberselenür verhält sich anders; zwar erfährt es auch (bei 13 bis 135°) eine schnelle Änderung des Widerstandes; diese besteht ab in einer schnellen Zunahme, auf welche wieder eine langsame Z nahme folgt.

[1]) Atti Ist. Veneto (6), **6**, 189. 1887.

Parallel mit dem Einflusse der Temperatur auf den Widerstand wurden die thermoelektrischen Kräfte gegen Blei in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Merkwürdigerweise verlief diese Grösse beim Kupferselenür ganz stetig, und auch an den Stellen der grossen Widerstandsänderung liessen sich nur ganz geringe Unregelmässigkeiten bemerken. Das Silberselenür zeigte dagegen an der Stelle der Widerstandszunahme eine Unstetigkeit, indem die elektromotorische Kraft zwischen 130° und 140° fast völlig konstant blieb. Die Fig. 38 lässt alle diese Verhältnisse übersehen.

In einer etwas späteren Arbeit[1]) ergänzten Bellati und Lussana ihre Messungen durch die Bestimmung der spezifischen und der Umwandlungswärmen derselben Stoffe. Von den Ergebnissen seien die folgenden Zahlen angeführt, wo c_1 und c_2 die wahren (nicht mittleren) spezifischen Wärmen der beiden Formen und λ die Umwandlungswärme bedeutet.

Kupferselenür: $c_1 = 0{\cdot}0910 + 0{\cdot}000411\,t - 0{\cdot}00000230\,t^2$
$c_2 = 0{\cdot}0608 + 0{\cdot}000110\,t$
$\lambda = 5{\cdot}405$ cal bei 110°

Silberselenür: $c_1 = 0{\cdot}0684$, $c_2 = 0{\cdot}0984$, $\lambda = 5{\cdot}641$ bei 133°

Kupfersulfür: $c_1 = 0{\cdot}1094 + 0{\cdot}000123\,t$; $c_2 = 0{\cdot}1627 - 0{\cdot}0000456\,t$
$\lambda = 5{\cdot}630$ bei 130°

Silbersulfür: $c_1 = 0{\cdot}0718 + 0{\cdot}0000339\,t$; $c_2 = 0{\cdot}08914$
$\lambda = 3{\cdot}843$ bei 175°.

Die Wärmemengen λ, die auf 1 g Substanz bezogen sind, zeigen keine stöchiometrischen Beziehungen; auch nicht, wenn aus ihnen die molekularen Umwandlungswärmen berechnet werden.

Letztere sind:

Cu^2Se	11·13 K
Ag^2Se	16·64 „
Cu^2S	8·95 „
Ag^2S	9·53 „

67. **Neuere Arbeiten.** Ausser den genannten Forschern haben sich nur wenige mit den Umwandlungserscheinungen eingehender beschäftigt, wenn auch gelegentliche Einzelbeobachtungen in ziemlich grosser Zahl angestellt und mitgeteilt worden sind. Eine Zusammenstellung entsprechender Beobachtungen findet sich bei Lehmann[2]) und in einer Abhandlung von W. Schwarz[3]), welche ausserdem genauere

[1]) Atti Ist. Veneto (6) **7**, 1051—1059. 1889.

[2]) Molekularphysik **1**, 119 u. ff.

[3]) Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift, Göttingen 1892.

Temperaturbestimmungen für eine grössere Anzahl von Umwandlun
punkten liefert.

Von den benutzten Methoden ergab die optische bei weitem
schärfsten Resultate. Da mit vielen derartigen Umwandlungen bed
tende Änderungen in den Verhältnissen der Doppelbrechung verbun
sind, gewährt die Beobachtung von dünnen Plättchen der fraglic
Stoffe zwischen gekreuzten Nikols ein einfaches und sicheres Mit
eintretende Umwandlungen festzustellen. Während Lehmann (a. a.
sich des Verfahrens unter dem Mikroskop bediente, wobei eine gen
Messung ausgeschlossen war, benutzte Schwarz ein von Fuess konst
iertes doppelwandiges Luftbad aus Messing, in dessen Innerem
Präparat neben einem Thermometer (oder zweien) angebracht wur
Zwei horizontale Seitenröhren vermittelten die Heizung; die Tempera
konnte bis 300° erhöht und durch Regelung der Flammen nach St
lung und Grösse konstant erhalten werden. Zwei Fenster gestatte
den Lichtdurchgang; vor dem einen befand sich ein grosses Ni
zwischen Sammellinsen, vor dem anderen ein Mikroskop mit Analysa

Folgende Umwandlungstemperaturen wurden auf diese Weise
messen:

		t_e	t_a
Quecksilberjodid		129·3°	126·3°
Silberjodid		146·9	145·4
Kaliumnitrat		129·5	129·5
Ammoniumnitrat	a)	32·4	32·4
"	b)	82·8	82·7
"	c)	125·6	125·6
Silbernitrat		159·7	159·2
Rubidiumnitrat	a)	161·4	161·4
"	b)	219·3	218·9
Boracit		265·2	265·2
Perchloräthan	a)	46·6—45·1°	43·1
"	b)	71.1	71·1
Tetrabrommethan		46·1	46·1
Kupferuranylacetat		93·8	93·8
Nickeluranylacetat		88·8	88·8
Kobalturanylacetat		73·1	73·0
Zinkuranylacetat		95	95

Die beiden Reihen unter t_e und t_a beziehen sich auf das Eintre
der Umwandlung beim Erhitzen und beim Abkühlen; die teilweise v
handenen Unterschiede lassen also die Verzögerungserscheinungen
kennen. Die mehreren Zahlen unter a), b), c) beziehen sich auf die
den betreffenden Stoffen vorhandenen mehrfachen Umwandlungspun

Ausser dieser Methode benutzte Schwarz noch das Verfahren der Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeiten. Ferner stellte er mit Ammoniumnitrat Versuche an, aus dem Gange der Löslichkeitskurve, die an den Umwandlungspunkten ebenso einen Knick zeigen muss wie beim Schmelzpunkt (I, 1064), diesen zu ermitteln. Wegen der grossen Löslichkeit des zu den Versuchen benutzten Salzes war es schwierig, genügende Resultate zu erhalten, und die aus den Zahlen sich ergebende auffallende Erscheinung, dass bei 36° eine kleinere Löslichkeit gefunden wurde als bei 35°, während sonst die Löslichkeit immer mit steigender Temperatur zunimmt, widerspricht so sehr dem in dieser Beziehung Bekannten, dass sie ohne Bestätigung nicht als richtig angesehen werden kann.

68. **Die allgemeinen Gesetze für die Umwandlung polymorpher Stoffe.** Aus den oben geschilderten Verhältnissen ergiebt sich, dass in der That die Ähnlichkeit zwischen dem Übergang fest-flüssig und dem fest-fest ausserordentlich gross ist. Nur das Auftreten weitgehender Überschreitungserscheinungen nach beiden Seiten des Übergangspunktes bietet einen Unterschied, doch mag immerhin hervorgehoben werden, dass auch hier die Überschreitungen nach höheren Temperaturen schwieriger auszuführen und in engere Grenzen eingeschlossen sind, als nach niederen Temperaturen.

Im übrigen handelt es sich für die vorhandenen Gleichgewichtszustände, da sie zwei Phasen enthalten, um Gebilde mit einem Freiheitsgrade, in denen eine Temperatur-Druck-Kurve $p = f(t)$ besteht. Die S. 424 und früher angegebenen Umwandlungstemperaturen gelten nur für einen bestimmten Druck, meist den einer Atmosphäre, und müssen sich für eine Veränderung des Druckes nach genau demselben Gesetze verschieben, wie der Erstarrungspunkt der Flüssigkeiten. Dieser schon von Lehmann ausgesprochene Schluss wurde durch F. Reicher[1]) am Schwefel experimentell geprüft und bestätigt, indem er die Grössen der Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{VT}{L},$$

wo V die Volumänderung, L die Umwandlungswärme ist, aus den vorhandenen Angaben entnahm, und den Druckeinfluss auf die Umwandlung in seinem Dilatometer (S. 406) bestimmte.

Da bei der Umwandlung durch erhöhte Temperatur das Volum zunimmt, so muss der Umwandlungspunkt mit dem Druck steigen. In der That wurde für vier Atmosphären 95·6°, für 15·8 Atmosphären

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 8, 593. 1884. Dissert. Amsterdam 1883.

96·2° gefunden, woraus sich für eine Atmosphäre eine Zunahme von 0·05° berechnet. Da die (wenig genau bekannte) Umwandlungswärme gleich 2·52 cal und die Volumzunahme bei 96° 0·0126 ccm für 1 g Schwefel ist, so ergiebt sich theoretisch (vgl. die entsprechende Rechnung für Wasser, I, 1013) der Druckeinfluss zu 0·045° für eine Atmosphäre, was mit der oben angegebenen annähernden Messung genügend übereinstimmt.

69. **Kritischer Punkt bei polymorphen Formen.** Verfolgt man die Temperatur-Druck-Kurve für die Umwandlung zweier fester Formen in immer höhere Drucke und Temperaturen hinauf[1]), so lässt sich ebenso wie im Falle fest-flüssig das endliche Auftreten eines kritischen Punktes erwarten, in welchem die beiden Stoffe identisch werden. Dieser kritische Punkt braucht nicht mit dem kritischen Schmelzpunkt zusammenzufallen, vielmehr kann er über oder unter diesem liegen; im letzten Falle allein wird er beständig und experimentell zugänglich sein.

Da die Eigenschaften zweier Phasen, die einen gemeinsamen kritischen Punkt besitzen, sich mit der Annäherung an diesen einander mehr und mehr nähern, so wird man im vorliegenden Falle folgendes zu erwarten haben. Zunächst werden die spezifischen Volume beider Formen einander näher kommen, d. h. die Kompressibilität der Form mit dem grösseren Volum muss die grössere sein. Dann muss die Umwandlungswärme sich der Null nähern. Endlich muss die Krystallform, oder genauer gesagt, müssen die Symmetrieverhältnisse aller Eigenschaften übereinstimmend werden. Dies kann nur in dem Sinne geschehen, dass die grössere Mannigfaltigkeit in die kleinere übergeht, dass also symmetrischere Formen aus weniger symmetrischen entstehen. Nehmen wir den Schwefel als Beispiel, so haben wir zu erwarten, dass mit der Annäherung an den kritischen Punkt sich die monokline Symmetrie der einen Schwefelart in solchem Sinne verändern wird, dass der schiefe Achsenwinkel sich einem Rechten nähert, während gleichzeitig die beiderseitigen Achsenverhältnisse gleich zu werden beginnen. Diese Tendenz stimmt mit der S. 391 für den kritischen Punkt fest-flüssig entwickelten überein, nach welcher alle Krystalle mit der Annäherung an diesen Punkt isotrop zu werden beginnen.

Diese Betrachtung zeigt gleichzeitig einen (freilich recht schwierigen) Weg, um die stets vermutete Beziehung der verschiedenen

[1]) Ein Fall, wo die bei höherer Temperatur beständige Form ein kleineres Volum hat, ist gleichfalls möglich, und bei einem derartigen Stoffe würde die Umwandlungstemperatur mit dem Drucke natürlich nicht steigen, sondern sinken. Die obenstehende Darlegung würde in diesem Falle für negative Drucke gelten.

ystallformen eines polymorphen Körpers experimentell aufzusuchen. ese Beziehung liegt in der „kritischen Grenzform“, welcher beide rmen bei Änderungen längs der Koëxistenzkurve gleichzeitig zu-reben, und welche mindestens von der gleichen Symmetrie ist, wie die mmetrischere von beiden.

Haben wir einen polymorphen Körper mit drei oder mehr Formen, haben wir eine entsprechend grössere Anzahl von Koëxistenzkurven, n denen theoretisch jede in einen kritischen Punkt ausläuft. Die tzteren brauchen nicht zusammenzufallen, soweit sie unterhalb des itischen Punktes fest-flüssig liegen. Die zugehörigen kritischen Grenz-rmen werden aber um so symmetrischer sein, je näher sie dem letzt-enannten kritischen Punkte liegen.

70. **Der Fall flüssig-flüssig.** Von den möglichen Zusammenstellungen it einem Freiheitsgrade ist nur noch eine übrig geblieben: der Fall, ass zwei hylotrope flüssige Formen nebeneinander bestehen, ohne sich u mischen, oder wenigstens ohne sich vollständig zu mischen. Bisher t ein solcher Fall noch nicht beobachtet worden, und wenn auch keine llgemeinen Gründe bekannt sind, die gegen seine Möglichkeit sprechen, o macht doch die bekannte Thatsache, dass ähnlich zusammengesetzte 'lüssigkeiten sich meist gegenseitig auflösen, es wenig wahrscheinlich, dass nan viele hylotrope Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung finden vird, welche diese Eigenschaft nicht haben. Am ehesten kann man olche Erscheinungen bei sehr niedrigen Temperaturen erwarten, wo die gegenseitige Löslichkeit der Stoffe allgemein abzunehmen scheint.

Die Gesetze eines solchen Falles lassen sich im allgemeinen vor-ussehen. Da ein solches Gebilde nur einen einzigen Freiheitsgrad hat, o wird, gerade wie beim Schmelzen oder der polymorphen Umwandlung, ine Temperatur-Druck-Kurve bestehen, welche die zusammengehörigen Verte dieser beiden Veränderlichen angiebt, bei denen die Koëxistenz er beiden Formen möglich ist; bei allen anderen Werten wird sich die ne Form in die andere verwandeln.

Gemäss der allgemeinen Regel werden beide Formen ineinander slich sein, und diese gegenseitige Löslichkeit wird mit steigender emperatur schliesslich zunehmen. Demnach wird ein kritischer Punkt ntreten, an welchem die gegenseitige Löslichkeit unbegrenzt wird, und e beiden Phasen in eine einzige zusammengehen. Ein solcher kritischer unkt wird im Falle flüssig-flüssig bei weit niedrigeren Drucken zu er-arten sein, als im Falle fest-fest, nämlich im allgemeinen unterhalb s kritischen Druckes für den Übergang flüssig-dampfförmig; da für n letzteren der kritische Druck nicht viel über 100 Atmosphären

hinauszugehen pflegt, so ist der kritische Druck für den Übergang flüssig-flüssig innerhalb bequem messbarer Gebiete vorauszusetzen.

Dieser letzterwähnte Punkt einer mehr oder weniger beträchtlichen gegenseitigen Löslichkeit der nebeneinander bestehenden Formen wird den wesentlichsten Unterschied dieses Falles gegen den vorigen fest-fest ausmachen.

71. **Gleichgewichte dreier Phasen.** Sollen drei verschiedene hylotrope Formen desselben Stoffes in gesonderten Phasen nebeneinander bestehen, so hat ein solches Gebilde keinen Freiheitsgrad mehr, d. h. es giebt nur je einen bestimmten Werth von Druck und Temperatur, bei welchen die gleichzeitige Existenz der drei Formen möglich ist.

Nach der auf S. 304 gegebenen Tabelle sind im ganzen sieben verschiedene Zusammenstellungen dreier Phasen möglich, die ein solches Gleichgewicht darstellen. Von diesen enthalten drei eine Dampfphase, während die anderen vier keine solche enthalten. Theoretisch wie experimentell sind die erstgenannten drei Arten bei weitem die wichtigeren; während über sie bereits mannigfaltige Beobachtungen und Betrachtungen vorliegen, ist von den vier Fällen ohne Dampfphase meines Wissens bisher noch kein einziger überhaupt einmal experimentell realisiert worden, obwohl sich absehen lässt, dass bei einigem Suchen geeignetes Material dafür wohl sich wird auffinden lassen.

Die drei Fälle mit Dampfphase sind folgende:

Fester Körper, Flüssigkeit, Dampf;
Fester Körper, fester Körper, Dampf;
Flüssigkeit, Flüssigkeit, Dampf.

Von diesen ist der erste Fall bei weitem der wichtigste und bestuntersuchte. Der zweite hat theoretisch eine nicht geringe Bedeutung, ist aber experimentell noch so gut wie gar nicht bearbeitet. Für den dritten ist bisher ebensowenig ein Beispiel bekannt, wie für das zweiphasige Gleichgewicht flüssig-flüssig.

72. **Der dreifache Punkt.** Die drei Gleichgewichte Dampf-Flüssigkeit, Dampf-fester Körper und Flüssigkeit-fester Körper lassen sich in der Druck-Temperaturebene durch je eine p-t-Kurve darstellen, welche die homogenen Gebiete des Dampfes, der Flüssigkeit und des festen Körpers voneinander scheiden, und von denen jede die zusammengehörigen Werte von Druck und Temperatur darstellt, bei welchen je zwei Aggregatzustände nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können.

Verfolgen wir zwei dieser Kurven genügend weit vor- oder rückwärts, so werden sie sich schneiden, und wir erhalten einen Punkt, an

dem alle drei Aggregatzustände nebeneinander bestehen können. Drei Kurven geben paarweise insgesamt drei solche Schnittpunkte, doch lässt sich leicht zeigen, dass im vorliegenden Falle alle drei in einen zusammenfallen müssen, dass mit anderen Worten die dritte Kurve notwendig durch den Schnittpunkt der beiden anderen gehen muss. Denn betrachten wir etwa die Kurven fester Körper-Dampf und Flüssigkeit-Dampf, so wird deren Schnittpunkt, da er beiden Kurven angehört, den Druck und die Temperatur kennzeichnen, bei denen der feste Körper und die Flüssigkeit gleichzeitig mit dem Dampf im Gleichgewicht ist. Der zweite Durchschnitt, z. B. der Kurven fester Körper-Dampf und fester Körper-Flüssigkeit, definiert das Gleichgewicht des Dampfes und der Flüssigkeit mit dem festen Körper, z. B. denselben Zustand, wie jener erste Durchschnitt, und muss deshalb mit dem ersten zusammenfallen. Dasselbe gilt für den dritten Durchschnitt.

Man könnte noch einwenden, dass möglicherweise zwei von den Kurven teilweise zusammenfallen könnten, und so eine Unbestimmtheit des Durchschnittspunktes möglich wäre. Doch ist dies ausgeschlossen, solange jeder der drei Zustände von den anderen durch einen endlichen Energieunterschied (eine „latente Wärme") verschieden ist. Denn aus den Formeln für die p-t-Kurve (S. 350 und 366) ergiebt sich, dass deren Neigung gegen die Achsen von der latenten Wärme abhängig ist, und dass also die drei Kurven für gleiche Werte von p oder t notwendig verschiedene Richtungen $\frac{dp}{dt}$ haben müssen; sie können also nicht zusammenfallen und müssen sich daher, wie angegeben, alle drei in einem Punkte schneiden. Man nennt einen solchen Punkt, in welchem die Phasen nebeneinander bestehen können, einen **dreifachen Punkt**.

In den nachstehenden Figuren sind die p-t-Kurven dargestellt. Je nachdem beim Schmelzen das Volum zu- oder abnimmt, erhält man zwei etwas verschiedene Bilder, die in Fig. 39 und 40 (S. 430) gegeben sind.

Wir erkennen in beiden Figuren zunächst die Dampfdruckkurven I und II der festen und flüssigen Form, die im Punkte 0 sich schneiden und dort die Koëxistenz der beiden letzteren Formen ermöglichen. Die Ordinaten dieser Kurven geben die höchsten Drucke an, bis zu denen die Dampfphase bei den entsprechenden Temperaturen beständig ist. Nimmt man den Druck geringer, so kann nur die Dampfphase bestehen, und der feste oder flüssige Anteil muss verdampfen. Beim Maximaldruck längs der Kurven I und II bestehen dagegen je zwei Phasen nebeneinander, nämlich fester Körper oder Flüssigkeit neben Dampf. Während also das Flächenstück unterhalb I und II die Gesamt-

heit der möglichen Zustände einer einzigen Phase, entsprechend
zwei Freiheitsgraden, darstellt, werden die Zustände von je zwei
durch die Linien I und II dargestellt, entsprechend dem eine
handenen Freiheitsgrade und der einzige Zustand von drei Phase
Freiheit durch einen Punkt.

Lassen wir durch Drucksteigerung die Dampfphase versch
so gelangen wir oberhalb I in das Gebiet der festen, oberhalb
das der flüssigen Zustände. In beiden Gebieten herrscht wieder
fache Freiheit. Sie sind voneinander durch eine Linie getrennt,
wieder die Koëxistenz je zweier Phasen kennzeichnet, und welc
mäss der sehr geringen Veränderlichkeit der Schmelztemperat
dem Druck fast senkrecht ansteigt. Bei Stoffen mit Volumab

Fest Flüssig III p II 0 I Gas t

Fig. 39.

Fest Flüssig III p II 0 I Gas t

Fig. 40.

beim Schmelzen, wie Wasser, wo demgemäss durch steigenden
die Schmelztemperatur sinkt, ist diese Linie etwas nach links g
Fig. 40; bei den die überwiegende Mehrzahl bildenden Stoffen,
sich beim Schmelzen ausdehnen, liegt die Schmelzpunktskurve
rechts über, wie in Fig. 39.

Diese Verschiedenheit bedingt einen gewissen Gegensatz. W
aus dem Anblick der Figuren unmittelbar ersieht, giebt 0 in
die tiefste Temperatur für die flüssige Phase an, denn bei Ste
des Druckes tritt das Gleichgewicht bei immer höheren Tempe
ein. Umgekehrt ist 0 in Fig. 40 die höchste Temperatur für di
Phase, denn jeder höhere Druck ergiebt eine niedrigere Schm
peratur[1]). Hierbei ist indessen weder auf die Überschreitungse
nungen, noch auf die Möglichkeit negativer Drucke Rücksicht gen

Der Punkt 0 stellt die Koëxistenz der drei Phasen dar, u
sachgemäss vom Freiheitsgrade Null.

[1]) Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 474. 1888.

73. **Überschreitungen der Gebiete.** Bei diesen Betrachtungen ist indessen noch ein weiterer Punkt zu betonen, der gewöhnlich nicht zu seinem Rechte gelangt, wiewohl er sehr wesentlich ist. Die Figuren 39 und 40 sind nämlich nicht vollständig. Die mit Fest, Flüssig, Gas bezeichneten Gebiete begrenzen die Existenzmöglichkeit dieser Formen nicht absolut, sondern es sind allerseits Überschreitungen möglich, wenn auch nur teilweise nachgewiesen. So kann man einen Dampf über den durch I oder II gegebenen Druck hinaus komprimieren oder erkalten, ohne dass er notwendig die Gasform aufgiebt, und ebenso kann man das flüssige Gebiet über II und III hinaus in das Nachbargebiet treiben, wobei man überhitzte und überkaltete Flüssigkeiten erhält. Für feste Körper sind derartige Überschreitungen des Aggregatzustandes zwar nicht nachgewiesen, wohl aber bei den ganz analog sich verhaltenden polymorphen Umwandlungen fest-fest (S. 393).

Solche Überschreitungen sind auch möglich, wenn je zwei Phasen anwesend sind. Am bekanntesten sind sie bei Überkaltungen einer flüssigen Phase neben Dampf in das Gebiet des festen Körpers hinein. In der Figur stellt sich der Vorgang als eine Verlängerung der Dampfdrucklinie II rückwärts über 0 hinaus dar. Eine Verlängerung von I über 0 hinaus, entsprechend einer Erhitzung eines festen Körpers neben Dampf über seinen Schmelzpunkt, ist noch nicht beobachtet worden; auch über die Verlängerung von III, entsprechend einer Druckverminderung des Systems fest-flüssig unter den gewöhnlichen Dampfdruck, liegen zwar noch keine ausdrücklichen Versuche vor, doch scheint es keinem Zweifel unterworfen, dass sich der Fall ohne grosse Schwierigkeit wird realisieren lassen.

Die wesentliche Bedingung für die Überschreitung des Punktes 0 liegt in den Fig. 39 und 40 zu tage: da er die Koëxistenz der d r e i Phasen darstellt, so hat er keine Bedeutung mehr, wenn eine der drei Phasen ausgeschlossen ist. Ebenso wie man eine Flüssigkeit an jedem Punkte der Linie III durch Überkaltung in das Druck-Temperaturfeld eintreten lassen kann, das sonst nur vom festen Körper eingenommen wird, wenn man die Gegenwart der festen Phase ausschliesst, und ebenso wie man unter Ausschluss des Dampfes mit der Flüssigkeit über II in das Druck-Temperaturgebiet des Dampfes gelangt, u. s. w., so kann man unter Ausschluss der dritten Phase die Koëxistenzkurve der beiden anderen über ihren Durchschnittspunkt hinaus verlängern.

Am leichtesten scheint nächst der wohlbekannten Verlängerung von II die von III ausführbar zu sein. Es ist wohlbekannt, dass man über dem Quecksilber eines luftfreien Barometers Wasser unter einem Drucke

flüssig erhalten kann, welcher nicht nur weniger, als der Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur beträgt, sondern sogar kleiner als Null ist, d. h. nicht auf Verminderung, sondern auf Vermehrung des Volums gerichtet ist. Beim Quecksilber ist die Erscheinung den Barometermachern seit länger als einem Jahrhundert als das Hängenbleiben des Quecksilbers bekannt; beim Wasser und anderen Flüssigkeiten ist sie von Berthelot[1]) beschrieben worden. Man brauchte den Versuch nur dahin zu erweitern, dass man ihn bei der Gefriertemperatur der betreffenden Flüssigkeit anstellte und hätte dadurch ein Mittel, beispielsweise Eis bei Temperaturen über Null neben Wasser zu beobachten.

Die Verlängerung von I bietet die grössten Schwierigkeiten, doch ist nach der Analogie der Versuch nicht aussichtslos. Die streng zu erfüllende Bedingung ist die, dass das Auftreten der flüssigen Phase vermieden wird. Bei dem bekannten Einfluss spurenhafter Verunreinigungen auf die Schmelztemperatur dürfte die wesentlichste Bedingung eines glücklichen Erfolges die Anwendung reinster Materialien sein, die insbesondere die benutzten Gefässe nicht angreifen dürften.

Macht man von den oben (S. 347) dargelegten Begriffen des metastabilen und labilen Gebietes Gebrauch, so wird die Fig. 39, bez. 40 in solcher Weise zu ergänzen sein, dass jede p-t-Kurve von zwei annähernd parallelen[2]) Grenzkurven beiderseits begleitet ist, welche die Breite des metastabilen Gebietes kennzeichnen. Diese Grenzkurven schliessen einen um den dreifachen Punkt gelegenen sechseckigen Raum ein, innerhalb dessen jeder der drei Aggregatzustände metastabil existieren kann, d. h. sie bezeichnen einen gewissen Umfang von Drucken und Temperaturen, bei welchen der Körper dauernd sowohl fest wie flüssig oder dampfförmig bestehen kann, so lange man das Auftreten einer der anderen Phasen ausschliesst. Die Fig. 41 giebt eine schematische Darstellung dieser Verhältnisse. Die stabilen Teile der drei Kurven sind mit starken Linien gezeichnet, die metastabilen punktiert. Jede der drei Kurven ist von den beiden Grenzkurven des metastabilen Gebietes begleitet, und um den dreifachen Punkt wird das sechseckige dreifache Feld sichtbar, in welchem der Stoff in jedem Aggregatzustand metastabil bestehen kann. Dieses Sechseck begrenzt zugleich die Strecken, um welche die drei Gleichgewichtskurven der zweiphasigen Gleichge-

[1]) Ann. chim. phys. (3) **30**, 232. 1850.

[2]) Thatsächlich verlaufen die Grenzkurven so, dass sie sich mit steigender Temperatur und entsprechender Annäherung an den kritischen Punkt der Gleichgewichtskurve nähern; doch wird für kleine Gebiete die Abweichung vom Parallelismus nicht erheblich sein.

dichtekurven der zweiphasigen Gleichgewichte über den dreifachen Punkt hinaus verlängert werden können.

Fig. 41.

74. **Räumliche Darstellung.** Die Gesamtheit der drei Aggregatzustände lässt sich durch Hinzunahme einer Volumkoordinate in ähnlicher Weise darstellen, wie dies früher für je zwei Aggregatzustände geschehen war. Es kommt nur auf die Vereinigung der beiden Fig. 11, S. 342 und 21, bez. 22, S. 373 an. In der umstehenden Fig. 42 ist dies geschehen und zwar für den normalen Fall, dass das Volum der Flüssigkeit beim Schmelzpunkt grösser als das des festen Körpers ist.

Man erkennt zunächst die Flächen der homogenen Zustände wieder, die oberhalb der beiden kritischen Punkte k und k′ zusammenhängen. Ferner sind drei Flächen heterogener Zustände vorhanden, nämlich

Flüssigkeit und Dampf: k b c.
Fester Körper und Dampf: d a c e.
Fester Körper und Flüssigkeit: a k′ b.

Da für alle drei heterogenen Zustände der Satz gilt, dass bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur das Volum zwischen zwei Grenzwerten (denen der homogenen Zustände) beliebige Werte annehmen kann, so bilden die Flächen der heterogenen Zustände Cylinder, deren Erzeugende sich parallel der v-Achse bewegt. Die Projektionen dieser Cylinderflächen auf die p-T-Ebene reduzieren sich demnach auf drei Linien, die sich in einem Punkte, der Projektion der Kante a b c, schneiden. Die so entstehende Figur ist nichts als die Fig. 39, S. 430.

Die drei Heterogenitätsflächen schneiden sich in der Kante der dreifachen Zustände a b c, in welcher alle drei Aggregatzustände neben-

einander bestehen können. Zwischen den Teilen **ab** und **bc** dieser Kante besteht der Unterschied, dass in **bc** jedenfalls Dampf vorhanden ist, während die Anteile der festen und flüssigen Form bis zur Grenze Null für jede von diesen schwanken können. In **ab** dagegen ist jedenfalls die feste Form vorhanden; abgesehen hiervon kann jede der Formen zwischen Null und einem endlichen Maximalwert schwanken.

75. **Die stetige Zustandsfläche.** Ebenso, wie man die Kurve oder Fläche, welche die Gerade, bez. Cylinderfläche der heterogenen Zustände flüssig-dampfförmig enthält, durch eine andere ersetzt denken

Fig. 42.

kann, in der diese heterogenen Zustände vermieden sind und in der ein stetiger Zusammenhang aller Teile stattfindet, so kann man auch die Gesamtheit der drei Aggregatzustände durch eine stetige Gesamtfläche darstellen. Diese entsteht aus der in Fig. 42 veranschaulichten, indem man die drei heterogenen Gebiete **abk'**, **bkc** und **dace** durch Falten ersetzt. Man erhält dadurch die in Fig. 43 gegebene räumliche Darstellung, in welcher man links die Falte des stetigen Überganges fest-flüssig und in der Mitte die Falte des Überganges fest-dampfförmig, bez. flüssig-dampfförmig erkennt. Um die Erscheinung der ersten Falte anschaulicher zu machen, ist die Fläche bei einem Drucke, der unterhalb des kritischen Punktes fest-flüssig liegt, durch eine T-v-Ebene durchschnitten gedacht, und man hat sich in Gedanken den linken Teil

soweit nach oben verlängert zu denken, bis die Falte sich zum kritischen Punkt ausglättet.

Wie man aus der Figur unmittelbar ersieht, muss für den Übergang fest-flüssig noch ein zweiter kritischer Punkt bestehen. Die entsprechende Falte muss in ihrem unteren Teile irgendwo auslaufen, bevor die Fläche in das Dampfgebiet übergegangen ist. Denn da bekanntlich der Dampf eines festen Körpers von dem seines Schmelzproduktes nicht verschieden ist, so kann der durch die Falte angezeigte Unterschied zwischen fest und flüssig nicht auf den rechten Teil der Gesamtfläche übergehen, und deshalb muss notwendig noch ein kritischer Punkt vorhanden sein. Wahrscheinlich liegt dieser auf dem „unmöglichen“ Teil der Fläche, und man hat deshalb keine Aussicht, ihn kennen zu lernen, ausser vielleicht als eine schnell vorübergehende Erscheinung.

Fig. 43.

Fig. 44.

Infolge dieser, wegen des geringen Kompressionskoëffizienten der festen und flüssigen Stoffe fast senkrecht verlaufenden Falte fest-flüssig erhalten die Isothermen der Stoffe in den Gebieten, in denen diese beiden Aggregatzustände metastabil nebeneinander bestehen können, eine merkwürdige Form, die schematisch in den Figuren 44 dargestellt

ist, die man erhält, wenn man die passend ergänzte Fläche Fig. 43 parallel der Vorderebene durch verschiedene p-v-Ebenen schneidet. Während man unterhalb der Temperaturgrenze der metastabilen flüssigen Zustände, wo der Stoff also nur im festen Zustande bestehen kann, Formen erhält, die vollkommen denen für den Übergang flüssig-dampfförmig (Fig. 14, S. 345) ähnlich sind, so erscheint mit dem Eintreten der Schnittebene in das Gebiet der Falte fest-flüssig eine neue Schleife am unteren kritischen Punkte, welche den stetigen Übergang zwischen diesen Zuständen in der Nähe des „unmöglichen" Gebietes darstellt, und welche sich mit steigender Temperatur allmählich in das Gebiet der möglichen metastabilen Zustände hinüberzieht, um schliesslich beim oberen kritischen Punkte zu verschwinden[1]. Es ist hervorzuheben, dass die gegebene Darstellung nur schematisch ist und keinen weiteren Zweck verfolgt, als die Auffassung der etwas verwickelten Fläche zu erleichtern; über die thatsächlichen Grössenverhältnisse der Teile der Figuren soll nichts ausgesagt werden.

Fig. 45.

Die Zeichnung gilt, wie noch erwähnt werden mag, für den gewöhnlichen Fall, dass die Schmelzung unter Volumvergrösserung erfolgt. Im umgekehrten Falle, wie beim Wasser, hat die Schleife fest-flüssig die umgekehrte Lage, die man sich leicht in Analogie mit der durchgeführten Zeichnung wird konstruieren können.

76. **Die halbstetige Zustandsfläche.** Ausser der empirischen, unstetigen Zustandsfläche Fig. 42 und der hypothetischen, vollkommen stetigen Fig. 43 giebt es noch eine weitere, welche der Bedingung entspricht, dass der Übergang fest-flüssig stetig bleiben soll, während Dampf als heterogene Phase zugelassen wird. Es handelt sich mit anderen Worten um den stetigen Zusammenhang der beiden Flächen kbc und adec in Fig. 42, S. 434. Man erhält ihn, wenn man die Fläche

[1] Ich verdanke Herrn Dr. Philips für die Auffassung dieser Verhältnisse wesentliche Hilfe.

kbc über bc verlängert, wodurch sie über adec tritt, sie dann nach oben und vorwärts zu einer flachen Röhre krümmt und längs ac wieder in der Richtung von adec heraustreten lässt. Fig. 45 sucht von der Form dieser Fläche eine Anschauung zu geben. Noch besser ist es, wenn man sich ein Blatt Papier zungenförmig ausschneidet, es mit einem Einschnitt bc versieht, die obere Zunge durch den Einschnitt steckt und das Ganze entsprechend Fig. 45 biegt. Man erkennt dann namentlich bei der Betrachtung von der oberen Seite den Verlauf der Kante ba in Gestalt der Falte fest-flüssig. Die Breite der flachen Röhre ist natürlich gleich der Breite dieser Falte.

Ausser dieser halbstetigen Fläche, welche den Übergang Flüssigkeit: Dampf darstellt, giebt es noch zwei andere, welche sich auf die Übergänge zwischen dem festen und dem flüssigen, bez. gasförmigen Zustande beziehen [1]).

77. **Die Dampfdruckkurven beim dreifachen Punkte.** Aus der Definition des dreifachen Punktes (S. 428) folgt, dass bei ihm der Dampfdruck der flüssigen Phase dem der festen gleich sein muss, da sonst beide nicht nebeneinander bestehen könnten. Weiter folgt aber daraus, dass bei jeder höheren Temperatur der Dampfdruck der festen und bei jeder niedrigeren der der flüssigen Form grösser sein muss, als der der anderen. Allgemein muss der Dampfdruck einer Form, welche sich in eine andere hylotrope umwandeln kann, grösser sein, als der des Umwandlungsproduktes. Denn man kann die Umwandlung sich dadurch hervorgebracht denken, dass die eine Form verdampft und der Dampf sich in der anderen verdichtet. Dies ist nur von der Form höheren Druckes zu der des niederen möglich, und nicht umgekehrt, da sonst ein Automobile zweiter Art ausführbar wäre.

Das gleiche ergiebt sich aus der Betrachtung der beiden Dampfdruckkurven mit Hilfe der vielbenutzten Formel $dp/dT = L/VT$, wo L die Verdampfungswärme ist. Diese Formel gilt in gleicher Weise für die Verdampfung der festen, wie für die der flüssigen Form, und beim Schmelzpunkte ist der Druck p, das Volum des Dampfes V und die Temperatur T für beide Formen gleich. Nur die Verdampfungswärme L ist verschieden, und zwar gemäss dem ersten Hauptsatze um den Betrag der Schmelzwärme, welche die feste Form beim Übergange in die flüssige aufnimmt. Bezeichnet man daher mit L′ die Verdampfungswärme der festen und mit L″ die der flüssigen Form, so ist, wenn S die Schmelzwärme bedeutet, $S = L' - L''$. Für die beiden Formen gelten die Dampf-

[1]) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn Dr. R. Luther.

druckformeln $dp'/dT = L'/VT$ und $dp''/dT = L''/VT$, und durch Subtraktion folgt $$dp'/dT - dp''/dT = S/VT.$$

Nun ist dp/dT die trigonometrische Tangente der Dampfdruckkurve; wir ersehen demnach aus der Formel, dass die beiden Dampfdruckkurven sich beim Schmelzpunkte unter einem bestimmten Winkel schneiden, dessen Betrag sich aus der Schmelzwärme berechnen lässt. Diesen Schluss hatte Kirchhoff[1]) bereits 1858 gezogen, obwohl um jene Zeit von der ersten Autorität des Gebietes, Regnault, das Vorhandensein von Unterschieden des Dampfdruckes zwischen fester und überkalteter Essigsäure bei gleicher Temperatur auf das bestimmteste in Abrede gestellt worden war. Die späteren Untersuchungen von Ramsay und Young[2]), Fischer[3]) und Ferche[4]) haben den von Kirchhoff gezogenen Schluss vollkommen bestätigt.

Um die oben gegebene Formel für die Rechnung bequem zugänglich zu machen, wenden wir sie auf ein Mol des betreffenden Körpers an und setzen die Anwendbarkeit der Gasgesetze für den Dampf voraus, was bei dem meist sehr kleinen Drucke desselben kein Bedenken hat. Wird V durch RT/p ersetzt, so folgt $dp'/dT - dp''/dT = Sp/RT^2$, wo R den bekannten Wert 0·02 K/T hat. Wendet man die Formel auf Wasser an, so ist $S = 14·4$ K (II, 96), $p = 4·596$ mm (I, 310) und $T = 273$. Dadurch wird die rechte Seite der Gleichung gleich 0·0441. Das heisst, für $dT = 1$, oder bei Überkaltung um einen Grad beläuft sich der Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Eis auf 0·0441 mm Quecksilber, ein Betrag, der allerdings der Beobachtung nur sehr schwer zugänglich ist.

Um den gleichen Betrag würde der Dampfdruck des Eises bei $+1°$ den des Wassers übertreffen, wenn es gelänge, es auf diese Temperatur zu erwärmen, ohne dass es schmilzt.

Qualitativ kann man den grösseren Dampfdruck einer überkalteten Flüssigkeit gegenüber dem festen Körper bei gleicher Temperatur leicht anschaulich machen, wenn man in ein etwas starkwandiges Probierrohr etwas Schwefel bringt, das Rohr auszieht, luftleer pumpt und zuschmilzt. Erhitzt man dann den Schwefel ein wenig, so verdampft er schnell, und der Dampf verdichtet sich an den kälteren Stellen in Gestalt kleiner Tröpfchen. Nach einiger Zeit pflegt das eine oder andere Tröpfchen krystallinisch zu erstarren, und dann sieht man bald den Krystall

[1]) Pogg. Ann. **103**, 206. 1858.
[2]) Phil. Trans. **175**, 470. 1884.
[3]) Wied. Ann. **28**, 400. 1886.
[4]) Wied. Ann. **44**, 265. 1891.

sich mit einem Hof umgeben, indem die Tröpfchen in seiner nächsten Umgebung verschwinden. Dies beruht darauf, dass wegen des grösseren Dampfdruckes die flüssigen Tröpfchen nach dem Krystall hinüberdestillieren, so dass dieser auf Kosten der Tröpfchen wächst, ebenso wie er wachsen würde, wenn er mit dem flüssigen Schwefel in unmittelbarer Berührung wäre[1]).

Einen anderen, leicht anzustellenden Versuch hat V. Goldschmidt[2]) beschrieben. Bringt man zwei Tropfen von geschmolzenem Furfuraldoxim vom Schmelzpunkt 73° nahe nebeneinander auf einen Objektträger, lässt sie überkalten und bringt dann den einen durch die Berührung mit einem Stückchen der festen Form zum Erstarren, so sieht man bald aus der festen Masse einen Krystall erst langsam, dann schneller nach dem flüssigen Tropfen hin wachsen, bis dieser schliesslich von der Spitze der wachsenden Krystallnadel erreicht ist und gleichfalls erstarrt. Auch diese Erscheinung beruht auf dem grösseren Dampfdrucke des flüssigen Tropfens, demzufolge der Stoff nach dem festen Krystall hinüberdestilliert und sich dort an der nächstgelegenen Berührungsstelle verdichtet. Dies muss um so schneller stattfinden, je kürzer der Weg ist, den der Dampf zurückzulegen hat. Durch den Umstand, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur der Dampfdruck des Stoffes ziemlich gross ist, wird der verhältnismässig schnelle Ablauf der Erscheinung bewirkt.

78. **Der dreifache Punkt bei polymorphen Körpern.** Ein zweiter wichtiger Fall eines dreiphasigen Gleichgewichts tritt ein, wenn zwei feste Phasen neben Dampf vorliegen. Da gemäss den Auseinandersetzungen an früherer Stelle (S. 425) auch für diesen Übergang eine Druck-Temperaturfunktion besteht, so wird im allgemeinen eine Temperatur vorhanden sein, bei welcher der zugehörige Druck mit dem Dampfdruck der einen Form zusammentrifft; alsdann muss auch der

---

[1]) Bei derselben Versuchsanordnung lässt sich auch der grössere Dampfdruck der kleinen Tropfen gegenüber grösseren beobachten, indem letztere auf Kosten der ersteren wachsen und um sich einen Hof bilden. Die Erscheinung beruht darauf, dass kleine Tropfen wegen ihrer relativ grösseren Oberfläche mehr Energie enthalten als grössere, oder dass mit anderen Worten die Oberfläche jeder Flüssigkeit sich zu verkleinern strebt. Durch den Übergang der kleineren Tropfen in den grösseren findet eine solche Verkleinerung der Oberfläche statt, und dies ist daher ein zureichender Grund, dass, wenn auf irgend eine Weise ein Stoffübergang von den einen zu den anderen möglich ist, die dabei massgebenden Intensitätsgrössen der Energie solche Verschiedenheiten annehmen, dass der Übergang wirklich stattfindet.

[2]) Ztschr. f. Kryst. 28, 169. 1897.

Dampfdruck der anderen Form den gleichen Wert haben, da sonst die Voraussetzung, beide Formen seien im Gleichgewicht, nicht erfüllt wäre.

Diese Darlegung gilt für die enantiotropen Stoffe (S. 405), welche einen Gleichgewichtspunkt besitzen, in dessen Nähe sie sich freiwillig in dem einen und in dem entgegengesetzten Sinne verwandeln können. Man kann auf diesen Fall genau die gleichen Betrachtungen anwenden, wie auf den Fall fest-flüssig, und insbesondere schliessen, dass auf beiden Seiten der Umwandlungstemperatur die Reihenfolge der Dampfdrucke sich umkehrt, indem jedesmal die stabile Form der anderen gegenüber den kleineren Dampfdruck haben muss. Beim Umwandlungspunkte kreuzen sich also die beiden Dampfdruckkurven, und der Winkel, unter dem sie sich schneiden, ist durch genau dieselbe Formel bestimmt, welche für die Dampfdruckkurven einer festen und einer flüssigen Form gelten; an die Stelle der Schmelzwärme tritt nur die Umwandlungswärme. Wegen der dadurch gegebenen Beziehung muss auch notwendig die Form, welche bei höherer Temperatur die beständigere ist, aus den anderen unter Wärmeaufnahme entstehen, während umgekehrt bei Unterschreitung der Umwandlungstemperatur die Bildung derjenigen Form eintritt, welche unter Wärmeentwicklung aus der anderen entsteht. Wir haben hier zwei entgegengesetzte Reaktionen, die unter entgegengesetzter Wärmetönung bei nahe aneinander liegenden Temperaturen stattfinden: ein besonders deutlicher Widerspruch gegen den Satz, dass freiwillig nur die mit Wärmeentwicklung verbundenen Reaktionen eintreten, und gleichzeitig ein neues Beispiel für den Satz, dass bei der Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes die Reaktion eintritt, welche sich dem ausgeübten Zwange, hier der Temperaturänderung, widersetzt.

Versuche, die Verschiedenheit der Dampfdrucke enantiotroper Formen ausserhalb der Umwandlungstemperatur messend festzustellen, liegen meines Wissens bisher nicht vor. Bei der Leichtigkeit, mit der viele polymorphe Stoffe weite Überschreitungen des Gleichgewichtspunktes gestatten, erscheinen derartige Versuche nicht schwer ausführbar. Wenn auch solche Messungen mit grosser Wahrscheinlichkeit nur die erwarteten Ergebnisse liefern werden, so ist doch der Systematik wegen die Durcharbeitung einiger hergehöriger Beispiele zu wünschen.

Die Betrachtung der Dampfdruckkurven giebt endlich noch eine bequeme Erläuterung des Unterschiedes zwischen den enantiotropen und den monotropen Formen polymorpher Stoffe. Es war schon (I, 948) darauf hingedeutet worden, dass es sich um die gegenseitige Lage des Umwandlungspunktes und der Schmelzpunkte handelt; durch die nachstehenden Erörterungen tritt dies deutlicher zu Tage.

Gehen wir von der niedrigsten Temperatur aus, bei welcher die verschiedenen Formen eines Stoffes bestehen können, so werden die Dampfdruckkurven entweder so liegen können, dass sie sich im bekannten Gebiete niemals schneiden (Fig. 46), oder es wird ein Kreuzen stattfinden, wie es in Fig. 47 angedeutet ist. Im ersten Falle giebt es im ganzen Temperaturgebiete nur eine einzige Form, welche beständig ist, nämlich die mit dem kleinsten Dampfdrucke; etwaige andere Formen können zwar vorkommen, aber sie müssen sich bei der Berührung mit jener in sie verwandeln.

Diese beständigste Form kann sowohl fest, wie flüssig sein, und wir haben Beispiele für beides. So erstarrt Alkohol auch bei den niedrigsten Temperaturen nicht krystallinisch; bei diesem Stoff hat also vermut-

Fig. 46.

Fig. 47.

lich die flüssige Form einen kleineren Dampfdruck als jede mögliche feste, und es ist daher auch keine solche bekannt[1]). Umgekehrt hat bis in die Temperaturen des elektrischen Flammenbogens fester Kohlenstoff einen kleineren Dampfdruck, als flüssiger, und zeigt sich deshalb als unschmelzbar. Wir können allgemein sagen, dass solche Stoffe keinen Übergang in den anderen Aggregatzustand zeigen werden, bei denen die Unterschiede der Dampfdrucke beider Formen zu grosse Werte besitzen. Man darf nicht etwa annehmen, dass solche Stoffe eine besonders grosse Schmelzwärme zeigen würden; es ist im Gegenteil eine kleine Schmelzwärme, die einen nahen Parallelismus beider Dampfdruck-

[1]) Es ist denkbar, dass bei tiefen Temperaturen eine feste Form des Alkohols beständiger wäre, als die flüssige, dass aber die Grenze des metastabilen Gebietes nicht erreicht wird, und daher die feste Form nicht freiwillig auftritt.

kurven bewirkt, für das Auftreten eines solchen Falles günstig, wenn auch nicht notwendig.

Es ist indessen nicht zu vergessen, dass sich diese Erörterungen nur auf den Schmelzpunkt unter dem zugehörigen Dampfdruck beziehen. Durch Änderung des Druckes verschieben sich im allgemeinen die Gleichgewichtstemperaturen, und es kann sich ganz wohl ereignen, dass ein Stoff, der unter gewöhnlichem Druck, oder dem Druck seines eigenen Dampfes nicht schmelzen, bez. erstarren will, dies unter einem anderen Drucke thut. Ein Beispiel dafür ist Jod, welches im leeren Raume nicht zum Schmelzen zu bringen ist, wohl aber beim Erwärmen unter Atmosphärendruck.

Die hierhergehörigen theoretischen Überlegungen lassen sich durchführen, wenn man von dem S. 362 erörterten Begriff der Pressung, d. h. des Druckes, der nicht alle vorhandenen Phasen trifft, Gebrauch macht. Unterwirft man die beiden Aggregatformen desselben Stoffes der gleichen Pressung, so ändern sich ihre Dampfdrucke gemäss der Formel auf S. 363 in verschiedenem Masse, und können ganz wohl bei einer bestimmten Grösse der Pressung gleich werden, auch wenn sie es vorher nicht waren. Alsdann haben wir die Möglichkeit des Gleichgewichtes beider Formen, d. h. einen wirklichen Schmelzpunkt.

Anders liegt der Fall, wenn sich die Dampfdruckkurven kreuzen. Alle Durchschnittspunkte der Dampfdruckkurven einer flüssigen Form mit denen fester Formen stellen Schmelzpunkte dieser Formen dar. Da erfahrungsmässig alle Stoffe, wenn sie schmelzen, dies unter Wärmeaufnahme thun, so muss notwendig die Dampfdruckkurve der flüssigen Form am flachsten von allen verlaufen (S. 438), sie wird also die Lage von I in Fig. 46 wie in Fig. 47 haben müssen. In Fig. 47 sind noch zwei andere Kurven gezeichnet, die man sich der Anschaulichkeit wegen als zu rhombischem und monoklinem Schwefel gehörig vorstellen mag; dann muss dem ersteren die Kurve III, die bei niedrigen Temperaturen am tiefsten liegt, entsprechen, während dem monoklinen Schwefel die mittlere Lage II zukäme.

Aus der Figur ist alsbald ersichtlich, dass im allgemeinen die Schmelzpunkte polymorpher Formen verschieden sind und dass der bei niederer Temperatur beständigen Form auch der niedrigere Schmelzpunkt zukommen muss, wie dies auch im Falle des Schwefels von Brodie (S. 399) gefunden war und von Lehmann allgemein ausgesprochen worden ist.

Der Durchschnittspunkt der Kurven II und III stellt den Umwandlungspunkt der beiden festen Formen dar, und zwar den bei dem

gemeinsamen Dampfdruck beider Formen. Es ist mit anderen Worten der Punkt der Koëxistenzkurve $p = f(t)$ beider Formen, für welche p gleich dem Dampfdruck ist.

Bezüglich der Lage der beiden Schmelzpunkte und des Umwandlungspunktes können noch zwei Möglichkeiten eintreten. Entweder liegen beide Kurven wie in Fig. 48 oder wie in Fig. 49. Der Unterschied beider Lagen kommt in dem Verhältnis der drei Durchschnittspunkte zur Geltung: entweder liegt der Umwandlungspunkt unterhalb der beiden Schmelzpunkte, Fig. 48, oder oberhalb derselben, Fig. 49. Dies bedeutet, dass im ersten Falle beide Formen unterhalb der Schmelzpunkte je ein stabiles Gebiet haben, und zwar III von den tiefen Temperaturen bis zum Umwandlungspunkte, und II von dort bis zu seinem Schmelzpunkte. Gleichzeitig sieht man, dass der eine Schmelz-

Fig. 48.

Fig. 49.

punkt, und zwar der bei niedrigerer Temperatur beständigen Form, im metastabilen, bez. labilen Gebiete liegt, und daher nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln erreicht werden kann. Dies sind die Eigenschaften der enantiotropen Formen (S. 405).

Liegen dagegen die drei Kurven wie in Fig. 49, so giebt es ausser der flüssigen nur eine stabile feste Form, und die andere liegt in der ganzen Ausdehnung der Temperaturen im nichtstabilen Gebiete. Der Umwandlungspunkt liegt oberhalb beider Schmelzpunkte, und da letztere sich experimentell nur schwer oder gar nicht überschreiten lassen, so ist der Umwandlungspunkt unzugänglich. Dies sind die charakteristischen Eigentümlichkeiten der monotropen Formen nach der Bezeichnungsweise von Lehmann (S. 405). Aus der Betrachtung der Figur geht gleichzeitig hervor, dass das von Lehmann erfahrungsmässig gefundene Gesetz, nach welchem der Schmelzpunkt der unbe-

ständigen Form immer niedriger liegt, als der der beständigeren, sich notwendig aus der Beziehung der Dampfdruckkurven unter Voraussetzung des Prinzips der Stetigkeit ergiebt[1].

Schliesslich mag noch darauf hingewiesen werden, dass ein mehrfaches Durchkreuzen der Dampfdruckkurven nicht unmöglich erscheint. Dann würden die Beständigkeitsverhältnisse der verschiedenen Formen einen mehrfachen Wechsel erfahren, und es erscheint denkbar, dass z. B. weit unterhalb des Schmelzpunktes wieder ein Temperaturgebiet auftreten kann, in welchem die flüssige Form wieder die beständigste ist. Diese würde dann allerdings vermutlich die Beschaffenheit eines sogenannten amorphen festen Körpers haben. Dass dieser Zustand stetig mit dem gewöhnlichen Flüssigkeitszustande zusammenhängt, ist schon an früherer Stelle dargethan worden.

Indessen ist hierbei zu beachten, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Formen mit sinkender Temperatur sehr schnell abnimmt. Bei niedrig gelegenen Temperaturen wird es deshalb sehr schwer halten, solche Umwandlungen überhaupt zu beobachten, und wenn es, etwa durch eine besondere Breite des metastabilen Gebietes gelingt, zwei derartige Formen weit unterhalb des Umwandlungspunktes nebeneinander zu haben, so werden sie sich so verhalten, als wären sie überhaupt nicht hylotrop. Ein Beispiel hierfür scheint Kalkspat und Aragonit zu bieten. Es handelt sich hier um zwei monotrope Formen, von denen Aragonit die unbeständige ist. Denn bei etwa 300°, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit gross genug ist, verwandelt sich Aragonit schnell unter Aufblähen in ein krystallinisches Pulver von Kalkspat; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch können beide Formen unbestimmt lange nebeneinander bestehen, ohne dass eine Umwandlung des Aragonits erfolgt. Die Ursache hiervon ist wahrscheinlich die ausserordentliche Langsamkeit der Reaktion. Ob diese eine blosse Folge der niedrigen Temperatur ist, oder ob ein Umwandlungspunkt beider Formen in der Nähe der Zimmertemperatur liegt und daher die Langsamkeit der Umwandlung rührt, ist allerdings noch unbekannt, und eine genauere Untersuchung der Umwandlungsbedingungen wäre von einigem Interesse.

79. **Das Gesetz der Umwandlungsstufen.** Man kann sich die Frage stellen, wie man überhaupt zu den unbeständigen Formen der monotropen Stoffe gelangen kann, da doch bei allen Temperaturen und unter sonst gleichen Bedingungen eine andere, beständigere Form möglich ist, und man voraussetzen möchte, dass unter gegebenen Umständen

[1] Vgl. auch Schaum, Über dio Arten · 1897.

immer die Entstehung derjenigen Form erwartet werden muss, welche die beständigste ist. Prüft man unter diesem Gesichtspunkte die S. 401 und 403 mitgeteilten Beobachtungen, so ergiebt sich, dass gerade die unbeständigen Formen der hylotropen Gruppen zuerst und freiwillig aufzutreten pflegen, und dass die beständigen Formen erst später erscheinen und oft bei entsprechender Vorsicht ganz vermieden werden können. In der That gäbe es überhaupt keine Möglichkeit, die beiden Formen monotroper Stoffe zu beobachten, wenn nicht eine Tendenz vorhanden wäre, nach welcher gerade die unbeständigeren Formen leichter und früher erscheinen, als die beständigeren.

Beobachtungen und Betrachtungen in solchem Sinne lassen sich ziemlich weit zurück verfolgen; der erste, welcher die Aufmerksamkeit in diese Richtung gelenkt hat, dürfte Frankenheim gewesen sein. Bereits im Jahre 1836 hatte dieser Forscher[1]) eine Anzahl von Erscheinungen beschrieben, die mit dem Satze im Widerspruche stehen, dass ein neugebildeter oder aus einer Lösung sich abscheidender Körper fest oder flüssig auftritt, je nachdem die Temperatur unterhalb oder oberhalb des Schmelzpunktes liegt. „Wenn man eine Auflösung von Phosphor in Äther auf einer Glasplatte oder auf einer Wasserschicht bei gewöhnlicher Temperatur abdampfen lässt, so bleibt der Phosphor ungeachtet der grossen, durch die Verdampfung des Äthers bewirkten Abkühlung in Tropfen flüssig zurück. . . . Krystalle bilden sich nur sehr selten. . . . Auch der Schwefel schlägt sich unter ähnlichen Verhältnissen wie der Phosphor flüssig nieder, jedoch seltener, und man sieht viele Krystalle. Bei einer etwas höheren Temperatur kann man auch den Schwefel teils durch Abdampfung, teils durch Abkühlung in grossen Tropfen erlangen, obgleich er in keinem Momente des Prozesses 70° bis 80° C. überschritt. Diese Tropfen halten sich alsdann bei jeder Temperatur, so lange sie nicht mit festem Schwefel oder anderen die Krystallisation bedingenden Körpern in Berührung kommen. . . ."

„Schwerer als aus Auflösungen kann ein Körper aus dem Dampfe flüssig niedergeschlagen werden, wenn die Temperatur unter dem Schmelzpunkte steht. Jod, welches sehr leicht, auch bei gewöhnlicher Temperatur sublimiert, habe ich nur in Krystallen erlangen können. . . . Bei dem Phosphor war jedoch das Resultat entscheidend. Ich brachte ihn auf ein etwas hohl geschliffenes Glas, legte eine dünne Glasplatte da-. und hielt diese durch verdampfenden Äther auf einer niedrigen · Phosphordampf, mochte er sich schon in der Luft

oder erst auf dem Glase niederschlagen, hatte daher nirgends eine höhere Temperatur als die des Zimmers, etwa 20·5° erlangt, und dennoch bildete er zwar kleine, aber deutliche Tropfen auf der Glasplatte."

„Der flüssige Aggregatzustand greift daher weit in den festen hinein. Während dieser die Temperatur des Schmelzpunktes nie überschreiten kann, bleibt der Körper nicht nur in niedriger Temperatur flüssig, sondern er wird es auch, wenn er durch Abkühlung des Dampfes, oder einer Auflösung, oder durch chemisch wirksame Mittel ausgeschieden wird."

Ein Vierteljahrhundert später[1]) nahm Frankenheim diese Beobachtungen wieder auf und erweiterte sie durch eine Anzahl ähnlicher Fälle. Nachdem er die beim Schwefel und Phosphor zu beobachtenden Erscheinungen nochmals mit einigen Abänderungen der Versuche geschildert hat, bemerkt er, dass Salze häufig flüssig aus ihren Lösungen ausfallen, wenn sie durch Alkohol oder ähnliches gefällt werden. „Man beobachtet dieses sehr deutlich an einem Tropfen gesättigter Lösung von schwefelsaurer Thonerde in Wasser, die durch Alkohol stark getrübt wird. Diese Trübung rührt von unzähligen Tröpfchen her, die nach einiger Zeit niederfallen und sich dort in reguläre Oktaëder verwandeln. Auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Natron, Manganoxydul, schwefelsaure und chromsaure Magnesia, Salmiak und andere leichtlösliche Salze."

„Bei schwerlöslichen Salzen und solchen, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt, ist diese Art der Überschmelzung in der Regel nicht leicht zu beobachten. Indessen kann man sie bei starker Vergrösserung noch bei dem kohlensauren Kalk wahrnehmen. Schon Ehrenberg hat vor langer Zeit bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalklösungen Kügelchen beobachtet, die er für fest hielt."

Ähnliche Beobachtungen wurden in der Folge mehrfach gemacht, insbesondere bei Gelegenheit der Untersuchungen übersättigter Lösungen, wobei es sich immer wieder herausstellte, dass gerade die leichter löslichen Formen, in Bezug auf welche die Lösungen dementsprechend weniger übersättigt waren, zuerst auftraten. Violette[2]) sah sich deshalb zu dem Ausspruch veranlasst, dass in den zunächst entstehenden Formen etwas von der labilen Beschaffenheit der übersättigten Lösung nachzubleiben scheine. Ähnlich äussert sich Cloëz über das Auftreten unbeständiger Formen beim Schwefel (S. 462).

---

[1]) Pogg. Ann. **111**, 1. 1860.

[2]) Ich habe die Stelle, die ich seinerzeit notiert hatte, nicht wiedergefunden.

In neuerer Zeit hat auch Bancroft[1]) auf ähnliche Verhältnisse ngewiesen und mitgeteilt, dass eine Lösung von Quecksilberjodid in ethylalkohol auf Zusatz von Wasser die gelbe Form fallen lässt, obohl sie unter den vorhandenen Umständen unbeständig ist, selbst bei egenwart roter Krystalle. „Es scheint, als wenn man die Verallgeeinerung machen könnte, dass bei plötzlicher Fällung die weniger eständige Form die zuerst erscheinende ist.“

In allgemeiner Weise findet sich der Satz, dass beim Verlassen ines unbeständigen Zustandes ein gegebenes chemisches Gebilde nicht len beständigsten Zustand aufsucht, sondern den nächstliegenden, d. h. len (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenlicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht erden kann, durch W. Ostwald[2]) bei Gelegenheit ähnlicher Beobachungen ausgesprochen. Von Frankenheims Beobachtungen über das Auftreten flüssiger Formen bei Fällungen und Destillationen unterhalb les Schmelzpunktes ausgehend, zeigte er, dass ähnliche Verhältnisse uch in den Fällen bestehen, wo mit der Änderung des Aggregatzustandes chemische Vorgänge verbunden sind. So geht Phosphordampf nicht unmittelbar in den beständigen roten Phosphor über, sondern erst n flüssigen und dann in festen gelben; die Dämpfe der Cyanursäure geben beim Verdichten die unbeständige Cyansäure, die des Paracyans las flüssige Cyan statt der bei gleicher Temperatur beständigeren Formen Cyamelid und Paracyan.

Schliesslich ist ein solcher Satz auch für chemische Vorgänge aller Art, ob sie heterogen oder homogen seien, anwendbar. Man braucht ur die bekanntesten chemischen Vorgänge, bei denen die Möglichkeit erschiedener Reaktionen unter gleichen Umständen vorliegt, unter liesem Gesichtspunkte zu betrachten, um beliebig viele Beispiele zu inden.

Beim Einleiten von Chlor in Kalilauge entsteht zunächst die unbeständigste aller möglichen Verbindungen, Kaliumhypochlorit neben Chlorkalium, und diese wandelt sich langsam in Kaliumchlorat neben Chlorkalium um, während die noch beständigeren Kaliumperchlorat und schliesslich Chlorkalium und freier Sauerstoff in Lösung nicht ohne die Mitwirkung eines Katalysators sich bilden. Ebenso geht Kaliumchlorat beim Schmelzen nicht in das beständigste Gebilde Kaliumchlorid plus Sauerstoff über, sondern bildet zunächst Perchlorat.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. 1, 142. 1896.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 22, 306. 1897.

In der organischen Chemie sind solche Vorgänge nicht minder allgemein. Bei der Oxydation der Alkohole bilden sich die unbeständigeren Aldehyde viel leichter, als die beständigeren Säuren; Schwefelsäure giebt mit Naphtalin zuerst die unbeständigere α-Sulfosäure, die sich erst bei weiterem Erhitzen in die beständigere β-Form umlagert. Ebenso entsteht bei der Salicylsäuredarstellung aus Phenolnatrium und Kohlensäure zuerst das Salz des unbeständigen sauren Kohlensäureesters, welches weitere Umlagerung in die beständigere Form erfährt, und so liessen sich hundert andere Beispiele anführen.

Endlich beruht die ganze Existenz der tierischen und pflanzlichen Organismen auf diesem Gesetz. Alle die verwickelt zusammengesetzten Verbindungen, an deren chemische Umsetzungen die Lebensthätigkeit geknüpft ist, sind solche weniger beständige Zwischenstufen der chemischen Wechselwirkung, die zuletzt auf die Bildung der beständigsten möglichen Stoffe: Kohlendioxyd und Wasser hinausgeht. Besonders deutlich zeigen sich die Verhältnisse beim Stickstoff. Wiewohl dessen beständigste Form das freie Element ist, wird diese doch nur ausnahmsweise gebildet, und je nach seiner Beschaffenheit scheidet der tierische Organismus den Stickstoff in mehr oder weniger unbeständiger Form, als Harnsäure, Harnstoff u. dgl. aus. Wäre das Gesetz der Umwandlungsstufen nicht giltig, so wäre ein organisches Leben in der uns bekannten Form überhaupt nicht möglich.

80. **Räumliche Darstellung der Verhältnisse polymorpher Stoffe.** Ganz dieselben Hilfsmittel der Darstellung, wie sie zur Veranschaulichung der gegenseitigen Beziehungen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen gedient haben (S. 434), können für den Fall der polymorphen Formen benutzt werden. Wenn in Fig. 42 das mit „flüssig" bezeichnete Gebiet als Darstellung der bei höherer Temperatur beständigeren Form aufgefasst wird, so lässt sich alles dort Gesagte auf den neuen Fall übertragen. Sollen die Verhältnisse zweier oder mehrerer fester Formen neben der Schmelze zur Darstellung gebracht werden, so ist nichts nötig, als eine entsprechende Anzahl ähnlicher schmaler Flächen wie abk′ anzubringen, von denen jede den Übergang der einen Form in die nächstliegende veranschaulicht; jede dieser schmalen Flächen entspricht einem Durchschnitt der Dampfdruckkurven, die ja die Projektion der Flächen kbc, acde und der sich an diese anschliessenden, den anderen Formen angehörigen, analog belegenen Flächen sind.

Will man an Stelle dieser Flächen stabiler Zustände die stetige Fläche haben, welche nur die homogenen Zustände, ob stabile oder nicht, darstellt, so hat man von der Fig. 43 auszugehen, und sie nur

lurch eine entsprechende Anzahl weiterer Falten zu ergänzen, die annähernd parallel der Falte fest-flüssig liegen. Die Isothermen unterscheiden sich von den in Fig. 44 gezeichneten dadurch, dass sie mehr als zwei S-förmige Krümmungen enthalten, und zwar im Maximum so viele mehr, als neue Formen auftreten. Ob alle diese Krümmungen jemals auf einer Isotherme vereinigt sein können oder müssen, lässt sich nicht von vornherein entscheiden.

81. **Der Schwefel.** Als Beispiel für die Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, welche bei polymorphen Stoffen auch in dem Falle auftreten können, dass es sich um einen elementaren Körper handelt, seien nachstehend die Verhältnisse beim Schwefel geschildert. Die Zahl der Arbeiten über diesen Gegenstand ist sehr gross; doch sind bis auf den heutigen Tag noch eine Menge Unklarheiten und ungelöste Fragen übrig geblieben.

Von Mitscherlich war (S. 394) der Nachweis geführt worden, dass es zwei durch ihre Krystallgestalt verschiedene Arten des Schwefels giebt.

Eine wesentliche Ergänzung zu Mitscherlichs Arbeiten über die beiden Formen des Schwefels brachte eine Untersuchung von Marchand und Scheerer[1]) „Über einige Gegenstände aus dem Gebiete der Atomtheorie". Hier wurde der Nachweis erbracht, dass die beiden Arten des Schwefels nicht nur in der Form verschieden sind, sondern auch bezüglich des Volums und des Wärmeinhaltes. Das spezifische Gewicht des rhombischen Schwefels fand sich zu 2·045 bis 2·066 (natürlicher Schwefel), während der monokline 1·982 hat. Die Volumverminderung beträgt also 0·0135 und wurde durch unmittelbare Messung annähernd ebenso gross gefunden, wie sie sich durch Rechnung aus den spezifischen Gewichten ergeben hatte.

Dass ferner beim Übergange der monoklinen Form in die rhombische eine bedeutende Wärmemenge entwickelt wird, ergab sich daraus, dass ein von Krystallen der ersteren Form umgebenes Thermometer bis über 3° sich erwärmte, wenn man die Umwandlung einleitete. Eine wirkliche Messung wurde indessen nicht vorgenommen. Auch über die spezifische Wärme beider Formen wurden einige Versuche nach der Erkaltungsmethode gemacht, aus denen ein etwas grösserer Wert für den monoklinen Schwefel hervorzugehen schien; doch legen die Forscher kein Gewicht auf ihr Ergebnis.

Erwähnung verdient ein Versuch (S. 146), bei welchem durch langes Erwärmen von rhombischem Schwefel auf 110° die Umwandlung

[1]) Journ. f. pr. Chemie 24, 129. 1841.

in monoklinen bewerkstelligt wurde, wie durch die Änderung der Dichte bewiesen werden konnte.

82. **Der amorphe Schwefel.** Ausser der rhombischen und der monoklinen Form des Schwefels ist seit langem die amorphe Form bekannt, welche man erhält, wenn man ihn erhitzt und schnell abkühlt. Dem Lehrbuche von Gren[1]) entnehme ich, dass man die zähe Beschaffenheit des so erhaltenen Schwefels vermutungsweise auf die Aufnahme von etwas Wasser bei der Herstellung zurückführte. Ein ähnlicher Irrtum findet sich in den älteren Werken von Th. Thomson und Fourcroy, welche zum Teil auch eine beginnende Oxydation annahmen; dieser wurde durch Irvine widerlegt, der die gleichen Erscheinungen auch bei Ausschluss von Luftsauerstoff erhielt.

Dass der wichtigste Umstand zur Hervorrufung des weichen Zustandes eine genügende Erhitzung und plötzliche Abkühlung ist, hat Dumas[2]) gezeigt, welcher gleichfalls genauer das um 220° bis 250° eintretende Maximum der Zähigkeit beschreibt und folgende Tabelle giebt.

Temperatur	Eigenschaften des heissen Schwefels	Eigenschaften des abgeschreckten Schwefels
110°	sehr flüssig, gelb	sehr brüchig, gewöhnliche Farbe
140	flüssig, dunkelgelb	„ „ „ „
170	dick, orangegelb	„ „ „ „
190	dicker, orange	anfangs weich und durchsichtig, bald brüchig, undurchsichtig und von gewöhnlicher Farbe
220	zäh, rötlich	weich und durchscheinend, bernsteinfarben
230—260°	sehr zäh, rotbraun	sehr weich, durchscheinend, rötlich
Siedepunkt	weniger zäh, rotbraun	sehr weich, durchscheinend, rotbraun[3]).

Auch die Thatsache, dass der abgeschreckte weiche Schwefel nach einiger Zeit wieder hart wird, ist lange bekannt; Dumas (a. a. O.) giebt an, dass dies binnen 24 und 36 Stunden geschieht. Regnault[4]) hat bei Gelegenheit seiner Messungen spezifischer Wärmen beobachtet, dass diese Umwandlung gegen 100° so schnell wird, dass ein eingesenktes Thermometer um 10° bis 12° steigt. Etwas genauer wurden die Verhältnisse von Duguin[5]) untersucht, welcher fand, dass die Bildung des krystallinischen Schwefels in der Achse der abgeschreckten cylindrischen Fäden begann, d. h. an der Stelle, wo die Abkühlung am langsamsten

[1]) System. Handbuch der gesamten Chemie, 2. Aufl. I, 354. Halle 1794.

[2]) Ann. chim. phys. (2) 36, 83. 1821.

[3]) Eine ähnliche ausführlichere Tabelle, die aber nichts wesentlich neues lehrt, hat Deville (A. ch. ph. 47, 95. 1856) mitgeteilt.

[4]) A. ch. phys. (3) 1, 205. 1841.

[5]) C. r. 20, 1665. 1845.

gewesen war. Die am schnellsten abgekühlte äussere Haut widersteht der Umwandlung am längsten.

Das Sonnenlicht beschleunigt die Bildung des krystallinischen Schwefels sehr.

Beim Abschrecken in heissem Wasser entsteht eine äusserst brüchige Masse. Der in kaltem Wasser abgeschreckte zähe Schwefel wird in heissem viel flüssiger, beginnt aber bald zu krystallisieren.

Wird der zähe Schwefel bei niedriger und konstanter Temperatur aufbewahrt, so bleibt er viel länger zäh und durchscheinend. Der Verfasser legt besonderes Gewicht auf die Annahme, dass konstante Temperatur die Dauerhaftigkeit des zähen Schwefels erhöht. Auch wandelt sich der Schwefel um so langsamer um, je höher die Temperatur seiner Erhitzung war.

Brodie[1]) hat beobachtet, dass, wenn man den geschmolzenen Schwefel in einem Gemisch von Äther und Kohlensäure plötzlich abkühlt, man eine harte, durchsichtige Masse erhält, die beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur die zähe Beschaffenheit des gewöhnlichen Schwefels annimmt.

Dass die plötzlich abgekühlten Schwefelproben ein Gemisch sind, welches neben löslichem Schwefel einen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel enthält, ist zuerst von Deville[2]) beobachtet worden, der in Schwefelblumen und in abgeschrecktem zähem Schwefel bis zu 0·35 unlöslichen Schwefel fand. Dieser ist[3]) bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend beständig (er hatte nach vier Jahren noch keine Spuren von Krystallisation gezeigt), wandelt sich aber bei 100° in krystallinischen um. In Alkohol ist er löslich; aus der siedenden Lösung scheiden sich zuerst monokline Prismen ab, später Oktaëder[4]).

Genauer wurde die Bildung des unlöslichen Schwefels beim Abschrecken durch Berthelot[5]) untersucht.

Es wurde krystallisierter Schwefel benutzt, von dem je 2 g in dünnwandigen Gläschen eine halbe Stunde lang erhitzt und dann plötzlich abgekühlt wurden. Es ergab sich folgendes:

Bis 140° erhitzt erscheint der Schwefel nach dem Abkühlen fest, gelb, vollkommen löslich und krystallisierbar.

155°: Gelb, krystallisierbar, Spur unlöslichen Schwefels.

[1]) L. A. **92**, 237. 1854.
[2]) C. r. **26**, 119. 1848.
[3]) C. r. **34**, 534. 1852.
[4]) Ebenso verhalten sich alle anderen Schwefelarten gegen Alkohol.
[5]) Ann. chim. phys. (3) **49**, 476. 1857.

Bis 163°: Etwas unlöslicher Schwefel.

170°: Einige Zeit weich bleibend; viel unlöslicher Schwefel; aus der Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich neben Krystallen etwas amorpher, unlöslich werdender Schwefel ab.

180°: Wird der Schwefel nach dem Erhitzen langsam auf 160° abgekühlt und dann abgeschreckt, so verhält er sich ähnlich, wie der nur auf 160° erhitzt gewesene.

Bei höherer Erhitzung ist der Gehalt an unlöslichem Schwefel der folgende:

Temperatur	170°	185°	205°	230°
Unlöslicher Schwefel	0·25	0·29	0·29	0·30

Wie man sieht, bleibt oberhalb 185° der Gehalt an unlöslichem Schwefel nahezu konstant.

Indessen hängen die Zahlen sehr von der Geschwindigkeit der Erkaltung ab. Vermehrt man diese, indem man den Schwefel in dünnen Fäden erkaltet, so kann man bis 0·61 unlöslich erhalten. Benutzt man zum Abkühlen Äther, durch dessen Verdampfung der flüssige Schwefel zu einem Schaum zerteilt wird, so kann man bis 0·71 unlöslichen Schwefels erhalten und die Menge bis auf 0·85 steigern, wenn man das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff baldmöglichst vornimmt. Ferner wird angegeben, dass der schnell in Wasser abgeschreckte und dann unter Salpetersäure oder schwefliger Säure aufbewahrte Schwefel mehr unlöslichen Schwefel enthält, als ohne die letztere Behandlung; dies kann indessen nur so gedeutet werden, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit des unlöslichen Schwefels in löslichen unter diesen Umständen geringer ist.

83. **Verschiedene Arten des amorphen Schwefels.** Von Magnus[1]) sind dann zwei Arten des amorphen Schwefels unterschieden worden. Neben dem gewöhnlichen, der z. B. beim Ausziehen von Schwefelblumen zurückbleibt und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, und der auch im abgeschreckten Schwefel vorhanden ist, giebt es in diesem noch eine andere Schwefelart, die in Schwefelkohlenstoff löslich ist, aber nach dem Abdampfen unlöslich wird. Verdampft man den Auszug des abgeschreckten Schwefels, so scheiden sich zuerst Krystalle von gewöhnlichem Schwefel ab. Entfernt man diese, so bleibt schliesslich eine zähe Masse, die nach dem Entweichen der letzten Anteile Schwefelkohlenstoff eine krümliche Beschaffenheit annimmt und nun nicht mehr sich in Schwefelkohlenstoff auflöst, selbst nicht beim Sieden.

---

[1]) Pogg. Ann. **92,** 308. 1854 und **99,** 145. 1856.

Magnus hebt besonders hervor, dass dieser amorphe Schwefel zuerst löslicher ist als der krystallinische, da er sich nach diesem ausscheidet; das Unlöslichwerden nach dem Abdunsten vergleicht er mit dem ähnlichen Verhalten wässeriger Lösungen von Kieselsäure.

84. **Amorpher Schwefel auf nassem Wege.** Ausser dem durch Abschrecken entstehenden unlöslichen amorphen Schwefel kann man solchen auch auf nassem Wege erhalten. Das Auftreten amorphen Schwefels bei Fällungen auf nassem Wege ist wohl zuerst von J. Fritzsche[1]) beobachtet worden, welcher diese Eigenschaft bei dem durch Säuren aus Thiosulfaten ausgeschiedenen Schwefel fand. Er bildet zunächst flüssige Kügelchen, die unter Wasser ihren Zustand längere Zeit behalten, an der Luft aber erhärten. Selmi[2]) hat dann 1843 bei der Analyse von Kupferkiesen mit Königswasser einen teigartigen Schwefel erhalten, der wie der durch Abschrecken gewonnene nach einiger Zeit fest wird. Ebenso fand Leconte[3]), dass der bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure entstehende Schwefel die Eigenschaften des abgeschreckten hat. Fordos und Gélis[4]), die die Produkte der Einwirkung des Ammoniaks und des Wassers auf Chlorschwefel studierten, fanden, dass hierbei Schwefel von ähnlichen Eigenschaften abgeschieden wird, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Auch der durch Säuren aus Thiosulfaten und durch Wechselwirkung von schwefliger Säure und Schwefelkohlenstoff abgeschiedene Schwefel enthält bedeutende Mengen von nicht in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel, während der aus Polysulfiden abgeschiedene nur Spuren davon enthält. Der aus Trithionaten abgeschiedene Schwefel enthält unlöslichen.

Erhitzt man unlöslichen Schwefel neben einer Probe von gewöhnlichem in demselben Ölbade auf 110°, so schmilzt der letztere, während der unlösliche fest bleibt. Erhält man die Temperatur zwischen 110° und 120°, so sintert der unlösliche Schwefel allmählich, schmilzt, und erweist sich nach dem Erstarren als gewöhnlicher Schwefel.

Über den flüssigen Schwefel aus den Thiosulfaten hat später R. Weber einige Beobachtungen[5]) angestellt, welche die von Fordos und Gélis ergänzen. Man erhält ihn am besten mit Salzsäure aus Natriumthiosulfat in konzentrierter Lösung bei 10° als eine flüssige Masse von der Farbe und der Flüssigkeit des Eigelbes und einer spiegel-

---

[1]) Pogg. Ann. 42, 453. 1837.
[2]) Journ. f. pr. Chemie 57, 49. 1852.
[3]) Ann. chim. phys. (3) 21, 180. 1847.
[4]) Ann. chim. phys. (3) 32, 385. 1851.
[5]) Pogg. Ann. 141, 432. 1870.

glänzenden Oberfläche; nach einigen Stunden wird er fester und am anderen Tage ist er meist erstarrt. Bei 100° erfolgt die Umwandlung schnell und unter merklicher Wärmeentwicklung. Er ist frisch in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslich. Je nachdem man ihn verschieden behandelt, ist er nach dem Erstarren mehr oder weniger löslich; lässt man ihn ohne Bewegung, so bleibt er ganz löslich, reibt man ihn andauernd in einer Reibschale, so löst er sich nur zum Teil und hinterlässt eine zähflüssige, nicht mit Schwefelkohlenstoff mischbare Masse, die nach kurzer Zeit unter Erwärmung hart wird und dann wieder teilweise löslich erscheint. Auch beim sehr langsamen Abscheiden aus der Thiosulfatlösung wird teilweise unlöslicher Schwefel erhalten. Als primäres Produkt scheint also der lösliche, flüssige Schwefel zu entstehen, der sich weiter je nach Umständen in unlöslichen und in krystallinischen verwandelt.

Der flüssige Schwefel ist nicht ganz rein, sondern enthält Spuren von Wasserstoffpersulfid, die 0·16 bis 0·17 Prozent Schwefelwasserstoff ergaben. Diese Beimischung scheint ähnlich zu wirken, wie die Spuren von Halogenverbindungen bei den Versuchen von Dietzenbacher (s. w. u.).

Wenn man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff dem Sonnenlichte aussetzt, so entsteht, wie Lallemand[1]) beobachtet hat, unlöslicher Schwefel. Ebenso wirkt nach Berthelot[2]) elektrisches und Magnesiumlicht. Aus festem oktaëdrischem Schwefel konnte Berthelot auf keine Weise durch Belichten unlöslichen erhalten, dagegen giebt geschmolzener (unter 130°) allerdings welchen. Sättigt man die Schwefelkohlenstofflösung mit Schwefelwasserstoff (welcher amorphen Schwefel in löslichen verwandelt), so bringt das Licht keine Ausscheidung von unlöslichem Schwefel hervor.

85. **Fremde Stoffe.** Durch Spuren fremder Stoffe erhält der Schwefel in auffälligem Masse die Fähigkeit, den amorphen Zustand anzunehmen, oder vielmehr den beim Erhitzen angenommenen beizubehalten. Wird zu Schwefel bei 180° oder noch weniger $^1/_{400}$ Jod gesetzt, so erhält man beim Abkühlen nach Dietzenbacher[3]) einen Schwefel, der sehr lange elastisch bleibt und in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich ist.

Brom wirkt ähnlich, doch muss man auf 200° erhitzen, und es ist im abgekühlten Produkt 0·20 bis 0·25 löslicher Schwefel enthalten; noch schwächer wirkt Chlor.

[1]) Compt. rend. **70**, 182. 1870.
[2]) Ann. chim. phys. (4) **26**, 462. 1872.
[3]) Compt. rend. **56**, 39. 1863.

Wird solcher Schwefel geknetet, so erhärtet er plötzlich und wird in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich.

In einer etwas späteren Mitteilung[1]) berichtet derselbe gemeinsam mit Moutier, dass auch organische Stoffe, insbesondere Kampher, diese Wirkung zeigen; nur brauchen die verschiedenen Stoffe eine verschiedene Temperatur dazu. Kampher wirkt bei 230°, Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Terpentinöl brauchen höhere Temperaturen. Sogar Kohle aller Art, wie Russ, Holzkohle und Zuckerkohle zu 1/1000 verändern den Schwefel bei 270° in gleicher Weise. Die heisse Masse ist viel weniger zähflüssig als reiner Schwefel. Diese Eigenschaften entwickeln sich bei wiederholtem Schmelzen und Erstarrenlassen stärker.

86. **Der Utricularzustand des Schwefels.** Der von Brame[2]) eingehend beschriebene „Utricularzustand" der aus dem Schwefeldampf verdichteten Tröpfchen, die mit einer zähen Haut bekleidet erscheinen, darf als eine Folge dessen aufgefasst werden, dass die äusserste Schicht der Tröpfchen wegen ihrer geschwindesten Abkühlung aus amorphem Schwefel besteht, welcher besonders lange der Umwandlung widersteht (vgl. Daguin, S. 450). Daneben mag immerhin die Thatsache eine Rolle spielen, dass in der Oberflächenschicht eines Schwefeltröpfchens wegen der dort sich bethätigenden Oberflächenenergie andere Gleichgewichtsbedingungen herrschen, als in der homogenen Masse, so dass die Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Formen dadurch gegen einander ganz wohl verschoben werden können. Hierzu gehört auch die Beobachtung von Deville[3]), dass beim Auflösen des monoklinen Schwefels in Schwefelkohlenstoff ein geringer Rückstand (höchstens 0·05) von unlöslichem Schwefel zu bleiben pflegt, welcher die Gestalt einer Haut besitzt, die die prismatischen Krystalle umgeben hatte.

Brame hebt als charakteristisch hervor, dass der Dampf des Jods und Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluss auf den rhombischen Schwefel ist, während der monokline sich unter diesen Umständen färbt, und schreibt dies dem Überzuge von Schwefel im Utricularzustand (amorphem Schwefel) zu, der sich auf jenen Krystallen befindet. Ebenso soll rhombischer Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Dampfmenge aussenden, während man von monoklinem sowohl Beschläge auf Glas, wie Färbung von Silber und Quecksilber erhält.

---

[1]) Compt. rend. **60**, 353. 1865.

[2]) C. r. **21**, 951. 1846. — **33**, 538 u. 579. 1851. — **37**, 334. 1853. — L'Institut 1851, **349** u. ff.

[3]) Ann. chim. phys. (3) **47**, 99. 1856.

Alle diese Mitteilungen stimmen gut mit der Theorie überein, welche für die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Form höheren Dampfdruck und grössere Löslichkeit, demgemäss auch grössere chemische Reaktionsfähigkeit erwarten lässt. Bei der einseitigen Betonung indessen, welche Brame der Wichtigkeit des „Utricularzustandes" angedeihen lässt, wäre eine Wiederholung der Versuche von Interesse. Insbesondere liesse sich durch die Untersuchung von Bruchflächen monokliner Krystalle ermitteln, ob sie in ihrer Substanz oder in ihrem Überzuge die oben erwähnten Färbungen durch Jod- oder Quecksilberdampf erfahren.

87. **Zusammenfassung.** Man wird also insgesamt mehrere Arten von amorphem Schwefel zu unterscheiden haben: vor allem den in Schwefelkohlenstoff löslichen, und den darin unlöslichen. Der erste ist noch weiter in solchen unterschieden worden, der beim Abdampfen seiner Lösung oktaëdrischen Schwefel giebt, und solchen, welcher amorphen hinterlässt. Ob der Unterschied auf primären Unterschieden des amorphen Schwefels beruht, oder erst im Verhalten der Lösung zur Geltung kommt, ist noch auszumachen. Einige Beobachtungen von Berthelot[1]), nach welchen gewisse Lösungen des amorphen Schwefels schwach getrübt erscheinen und (falsche) Fluorescenz zeigen, sprechen dafür, dass der amorphe Schwefel sich in Schwefelkohlenstoff wie ein Colloidkörper, z. B. Kieselsäure, in Wasser zu einer Pseudolösung verteilen kann. Auch die Thatsache, dass solcher Schwefel bei wiederholtem Aufnehmen in Schwefelkohlenstoff und Abdampfen schliesslich unlöslich wird, spricht dafür[2]).

Auch solche Colloidlösungen von Schwefel stellen gleich konzentrierten wirklichen Lösungen gegenüber einen weniger beständigen Zustand dar, da erstere einen grösseren Dampfdruck haben müssen, als letztere, und diese würden sich daher mehr oder weniger schnell in solche umwandeln. Ist die Umwandlung erfolgt, so scheidet sich beim Einengen aus der Lösung natürlich oktaëdrischer Schwefel aus. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der Lösung wird möglicherweise durch Spuren fremder Stoffe katalytisch beeinflusst, und wenn solche im ursprünglichen amorphen Schwefel vermöge der Darstellung in verschiedener Menge und Wirksamkeit vorhanden waren, so muss sich solcher Schwefel entsprechend verschieden verhalten.

[1]) Ann. chim. phys. (3) **47**, 430. 1857.

[2]) Das Unlöslichwerden nach wiederholtem Abdampfen hat vermutlich mit dieser Operation nichts zu thun, sondern ist eine einfache Zeitwirkung, vermöge deren aller amorphe lösliche Schwefel langsam unlöslich wird.

Ist diese Auffassung richtig, so muss die Lösung des Schwefels bei gleichem Gehalt verschiedene Eigenschaften zeigen, je nachdem sie colloiden oder gewöhnlichen enthält, und bei der allmählichen Umwandlung des ersten in den letzteren müssen sich die Eigenschaften der Lösung in der Zeit entsprechend ändern. Thatsachen sind in dieser Richtung wie es scheint noch nicht beobachtet worden; eine Untersuchung dahin würde lohnend sein.

Auch in Wasser emulsionieren sich gewisse Arten von amorphem Schwefel sehr leicht und zeigen dann alle charakteristischen Eigenschaften colloider Lösungen; ausführliche Beobachtungen darüber liegen von Selmi[1]) vor.

Bei den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Formen des amorphen Schwefels machen sich gleichfalls ziemlich grosse Unterschiede bezüglich ihrer Beständigkeit geltend. In den meisten Fällen dürften diese Unterschiede auf geringe Beimischungen fremder Stoffe zurückführbar sein, durch welche die Umwandlungsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Der Vorgang, um den es sich hier handelt, lässt sich auf die S. 283 erörterte Geschwindigkeit der Fortpflanzung einer Krystallisation zurückführen, und dass diese durch die Gegenwart fremder Stoffe verlangsamt wird, ist bekannt, und kommt beim Schwefel sogar dann schon ungemein stark zur Erscheinung, wenn dieser fremde Stoff nur amorpher Schwefel ist (s. w. u.).

88. **Die Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Formen des Schwefels.** Bezüglich der Umwandlung ineinander, deren die verschiedenen Formen des Schwefels fähig sind, kann man zwei Fragen aufwerfen: die nach den Temperaturgebieten der Beständigkeit, und die nach der Geschwindigkeit der Umwandlung einer im unbeständigen Gebiete befindlichen Form. Bezüglich der ersten lässt sich aus den oben gemachten Mitteilungen folgendes entnehmen.

Der rhombische Schwefel ist beständig bei Temperaturen unterhalb 97°, der monokline darüber bis zu seinem Schmelzpunkte. Alle amorphen Formen sind unterhalb des Schmelzpunktes unbeständig, und wenn einige von ihnen sich bei Zimmertemperatur unbegrenzt lange zu halten scheinen, so liegt dies nur an der grossen Langsamkeit der Reaktion, bez. an mechanischen Hindernissen der vollkommenen Berührung. Dass die amorphen Formen, auch wenn sie bei Zimmertemperatur scheinbar beständig sind, in der Nähe von 100° sich meist sehr schnell in krystallinischen Schwefel umwandeln, erklärt sich

[1]) Journ. f. pr. Ch. 57, 49. 1852.

aus der viel grösseren Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Gebiete, nicht etwa daran, dass sie bei Zimmertemperatur ihrem Gleichgewichtspunkte mit der krystallinischen Form näher wären.

Unter diesem Gesichtspunkte bezüglich der relativen Beständigkeit wird man die nachstehenden, schon 1837 mitgeteilten Beobachtungen von Fritzsche[1]) leicht deuten können.

Dessen Versuche gingen von der Beobachtung aus, dass Schwefelblumen nicht, wie angenommen war, aus krystallinischen Teilchen bestehen, sondern ein Haufwerk von Kügelchen darstellen. Als er Schwefeldämpfe auf Glasplatten verdichtete, überzeugte er sich, dass sich Kügelchen von zähem Schwefel bilden, die ihre Beschaffenheit in der Ruhe und beim Ausschluss des Lichtes beibehalten; beim Erschüttern und Belichten krystallisieren sie langsam. Aus den eingehend von Fritzsche geschilderten Erscheinungen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass sich häufig zuerst die monokline Form („feine, prismatische, blattartige Krystalle .... deren Länge oft das Doppelte vom Durchmesser des Schwefelkornes beträgt") bildet, die später in die oktaëdrische übergeht.

Benetzt man die mit den Schwefelkügelchen überzogenen Glasplatten mit Öl, oder verdichtet noch besser den Schwefeldampf auf geölten Glasplatten, so treten folgende Erscheinungen auf. Die Kugeln bleiben durchsichtig, verkleinern sich aber durch Auflösung. Dafür bilden sich an einzelnen Stellen grosse Oktaëder, daneben, wie es scheint, auch monokline Krystalle. „Unstreitig spielt bei dieser merkwürdigen Umwandlung das Auflösungsvermögen des Schwefels für das Öl eine wichtige Rolle; unbegreiflich bleibt es aber, warum das Öl nur gleichsam den Vermittler der Krystallbildung spielt und den eben aufgelösten Schwefel sogleich wieder absetzt."

Die Antwort auf die hier von Fritzsche vollkommen sachgemäss aufgeworfene Frage ergiebt sich aus der Thatsache, dass die weniger beständige flüssige Form, wie sie den grösseren Dampfdruck besitzt, auch die grössere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln haben muss. Das Öl, das in Bezug auf den flüssigen Schwefel gesättigt ist, ist in Bezug auf den krystallinischen übersättigt.

Eine weitere Veranschaulichung dieser Verhältnisse bieten folgende Beobachtungen von Fritzsche. „Lässt man zähen Schwefel als Fäden in Öl fallen, so bleibt dieses so lange ohne Einwirkung, als jene ihren zähen Zustand beibehalten; sobald sie aber anfangen undurchsichtig zu

[1]) Pogg. Ann. 42, 453. 1837.

rden, so bedeckt sich ihre Oberfläche gleichzeitig mit kleinen Krys-
len, welche bei geringer Berührung sich ablösen und als vollkommen
sgebildete Individuen sich darstellen. Giesst man auf geschmolzenen
hwefel Öl und lässt ihn nun erkalten, so bilden sich in dem Öle
emlich grosse Krystalle, die man gut mit blossem Auge unterscheiden
ann; sie entstehen aber nicht unmittelbar nach dem Erkalten, sondern
rst nach einigen Stunden, und wahrscheinlich waren auch in diesem
alle keineswegs alle Krystalle in dem Öle aufgelöst gewesen, sondern
ildeten sich auf dieselbe Art, wie jene aus den Kugeln. Hatte das
l, welches man zu diesem Versuche anwendete, schon vorher mit
chwefel in Berührung gestanden, so erfolgte die Bildung der Krystalle
ehr viel schneller; es bildete sich in diesem Falle zuerst eine Menge
nger, blattartiger Krystalle in dem Öle, welche jedoch nach einiger
eit sich in eine zusammenhängende Masse kleiner, rhombenoktaëdrischer
rystalle mit Beibehaltung ihrer Form umwandelten, oder auch ganz
erschwanden, indem sich an anderen Stellen eine Menge kleiner Rhom-
enoktaëder bildeten. Es scheint daraus einerseits hervorzugehen, dass
ie blattartigen Krystalle der zweiten, prismatischen Form des Schwefels
ngehörten, und andererseits scheinen diese Versuche zu beweisen, dass
as Öl die oben beschriebenen Wirkungen auf den Schwefel nur äussert,
enn der Schwefel krystallinische Struktur anzunehmen im Begriffe steht,
der eben angenommen hat."

Auch diese Beobachtungen sind schöne Beispiele für die grössere
öslichkeit der unbeständigeren Formen, sowohl der amorphen wie der
rismatischen. Das sehr bemerkenswerte Auftreten der prismatischen
orm bei Zimmertemperatur, also weit unterhalb des Umwandlungs-
unktes, soll besonders hervorgehoben werden; es ist ein Beispiel für
en sehr allgemeinen Satz, nach welchem unter gegebenen Umständen
unächst nicht die beständigste Form entsteht, sondern umgekehrt ge-
ade die wenigst beständige, mit der grössten freien Energie behaftete
S. 444).

Ebenso ist ein Versuch von Deville[1]) zu deuten, der zwar nicht
indend ist, aber doch einigermassen die Verhältnisse erkennen lässt.
Es wurde weicher, abgeschreckter Schwefel in einem Raume von wech-
elnder Temperatur mit ganz wenig Schwefelkohlenstoff bedeckt stehen
gelassen, und man beobachtete, dass sich in jeder Nacht bei der Ab-
kühlung oktaëdrische Krystalle abschieden, die am anderen Tage nicht
oder nur teilweise) in Lösung gingen; vielmehr sättigte sich der

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) 47, 102. 1856.

Schwefelkohlenstoff bei der höheren Temperatur auf Kosten des weichen Schwefels, bis schliesslich der grössere Teil des weichen Schwefels krystallisiert war. Ein Teil blieb freilich als amorpher Schwefel zurück und widerstand der Umwandlung (oder vielmehr erlitt sie nur sehr langsam).

Der geringeren Beständigkeit des amorphen Schwefels entspricht auch die Thatsache, dass er sich viel leichter durch Salpetersäure oxydieren lässt als der krystallisierte. Um den Einfluss der Verteilung und Oberflächengrösse auszuschalten, hat Péan de St. Gilles [1]) von einer Probe amorphen Schwefels die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, wodurch nach einer Beobachtung von Berthelot binnen 24 Stunden eine Umwandlung in krystallinischen Schwefel bewirkt wird, und dann beide Teile unter gleichen Umständen mit Salpetersäure behandelt: während vom amorphen Schwefel 0·991 in Lösung gegangen waren, hatten sich vom krystallisierten nur 0·035 gelöst.

Andererseits erhitzte Berthelot [2]) verschiedene Arten amorphen Schwefels auf 100° und bestimmte nach verschiedenen Zeiten den Anteil des umgewandelten Schwefels durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff. Er fand:

Art des Schwefels	Unlöslicher Rückstand in Prozenten nach 5 Min.	15′	30′	60′	120′	300′
Aus Thiosulfat	16	0	0	0	0	0
Aus abgeschrecktem Schwefel	71·5	54	20	0·3	0	0
Aus Schwefelblumen	88	60	51	23	11	7·5
Aus Schwefelblumen, mit Alkohol behandelt	88·5	74·5	—	31	25	14
Aus Chlorschwefel	63	36	29	15	13·5	11
Aus Chlorschwefel, andre Probe	57 (erweicht)	30	27	15	13	11

Nun steht aber die Thatsache, dass einige Formen des amorphen Schwefels in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, anscheinend in vollkommenem Widerspruch mit dem Satze, dass von den verschiedenen Formen die beständigste am schwersten löslich ist, und es ist zu fragen, wie ein solcher Widerspruch gehoben werden kann.

Die Antwort ist dahin zu suchen, dass sich zwischen amorphem Schwefel und Schwefelkohlenstoff ein Lösungsgleichgewicht nur überaus langsam herstellt, so dass ein solches thatsächlich wohl noch nie beobachtet worden ist. Wäre das Gemisch von Schwefelkohlenstoff und amorphem Schwefel bald nach der Herstellung in der That in Bezug auf diesen gesättigt, so müsste, wenn die Schwefelmenge in der Lösung vermehrt

[1]) Ann. chim. phys. (3) 54, 49. 1858.
[2]) Ann. chim. phys. (3) 55, 211. 1859.

wird, eine Ausscheidung von Schwefel in amorpher Form stattfinden, indem nun die Lösung in Bezug auf diesen übersättigt wäre. Dies tritt aber, so weit die bisherigen Beobachtungen reichen, nicht ein, und es lässt sich auf Grund der über die Umwandlung beider Formen bekannten Verhältnisse umgekehrt voraussagen, dass die gelöste Schwefelmenge bei langer Dauer des Versuches immer mehr zunehmen und den Sättigungspunkt des rhombischen Schwefels überschreiten wird, wenn nicht inzwischen rhombischer Schwefel in fester Form entstanden ist, der die Übersättigung verhindert.

Man kann die Verhältnisse auf Grund der Thatsache, dass durch die Gegenwart des amorphen Schwefels der Schmelzpunkt des krystallisierten herabgedrückt wird (S. 400), auch so auffassen, dass jener einen fremden Stoff in Bezug auf diesen darstellt. Ob man sich dies durch die Annahme, der amorphe Schwefel sei in Bezug auf den krystallinischen polymer, veranschaulicht, ist für die Sache nicht wesentlich; entscheidend ist, dass für etwas schnellere Reaktionen die Umwandlung beider Formen ineinander so langsam erfolgt, dass sie für solche Vorgänge nicht als hylotrop angesehen werden dürfen[1]). Für solche schnelle Reaktionen brauchen die entsprechenden Gesetze nicht zu gelten, und daher haben auch die Löslichkeiten beider Formen miteinander gar nichts zu thun. Nimmt man dagegen Zeiträume in Betracht, binnen denen die Umwandlungsfähigkeit beider Formen sich bethätigen kann, so wird man auch die zu erwartenden Löslichkeitsverhältnisse beobachten.

89. **Katalytische Umwandlungen.** Auf Grund der mitgeteilten Thatsachen und Betrachtungen werden die sehr mannigfaltigen Verhältnisse leichter verständlich werden, welche Berthelot[2]) in einer ausgedehnten Abhandlung geschildert hat. Leider hat er den Wert seiner vielfach interessanten experimentellen Beobachtungen dadurch sehr vermindert, dass er mit einer bestimmten hypothetischen Anschauung an die Erscheinungen herangetreten ist und sich mehr mit der Frage beschäftigt hat, wie sich diese mit der Hypothese vereinigen lassen, als sie unbefangen zu studieren. Diese Hypothese war, dass je nach der Rolle, die der Schwefel in den chemischen Verbindungen gespielt hat, aus welchen er abgeschieden wird, er auch verschiedene

[1]) Die Überlegung, dass je nach dem angewandten Zeitmass ein bestimmter Vorgang zu ganz verschiedenen Erscheinungsklassen gerechnet werden muss, ist in allgemeiner Weise wohl zuerst von Luther (Ztschr. f. ph. Ch. **19**, 570. 1896) klar ausgesprochen worden.

[2]) Ann. chim. phys. (3) **49**, 430. 1857.

Eigenschaften besitzt. Der krystallinische Schwefel und die Arten des amorphen, die sich leicht in ihn verwandeln, sei der elektropositive, während der amorphe, beständige und unlösliche Schwefel elektronegativer sei.

Es entspann sich über diese Anschauungsweise zwischen ihm und Cloëz eine Erörterung[1]), in welcher sich ergab, dass eine Anzahl von Versuchen, die in jenem Sinne gedeutet waren, thatsächlich anders verlaufen. Cloëz formulierte seinerseits viel sachgemässer die Gesamtheit der Thatsachen dahin, dass der unbeständige amorphe Schwefel die Form ist, in welcher sich dieser Stoff immer zuerst abscheidet; diese Form unterliegt je nach Umständen einer weiteren Umwandlung, die bei der beständigsten Form, dem krystallinischen Schwefel, ihr Ende findet. „Es scheint mir rationeller, anzunehmen, dass der weiche, unlösliche Zustand der Normalzustand des Schwefels in dem Augenblicke ist, in welchem er aus seiner Verbindung abgeschieden wird; er stellt sozusagen den Entstehungszustand dar. Nur ist dieser Zustand nicht andauernd; er wird durch viele physikalische und chemische Umstände abgeändert, namentlich wenn die Zersetzung langsam vor sich geht, und wenn das abgeschiedene Produkt im Augenblicke seiner Bildung mit Reagentien in Berührung ist, welche fähig sind, seinen Zustand zu ändern."

Solche „katalytische" Wirkungen sind von Berthelot mehrfach beobachtet und studiert worden. Die meisten von ihnen lassen sich dahin zusammenfassen, dass Stoffe, welche auf den Schwefel lösend wirken und ihn auch abscheiden können, wie namentlich Alkalipolysulfide und alle Reagentien, in denen sich solche bilden können, die Entstehung krystallinischen Schwefels befördern. Es handelt sich hierbei um den S. 458 angedeuteten Vorgang, dass der amorphe Schwefel in den Lösungsmitteln löslicher ist, als der krystallinische, und dass demnach die in Bezug auf jenen gesättigter Flüssigkeiten in Bezug auf diesen übersättigt sind.

Schwieriger zu verstehen ist die auffallend konservierende Wirkung, welche schweflige Säure und in minderem Grade Salpetersäure auf den Schwefel ausübt. Von dieser Wirkung rührt es her, dass Schwefelblumen, die sich in schwefliger Säure bilden, so lange Zeit nach ihrer Entstehung noch amorphen Schwefel enthalten. Nimmt man die Beobachtungen von Brame (S. 455) über den Utricularzustand des Schwefels in solchen Produkten dazu, dann wird man zu der Vermutung geführt,

---

[1]) C. r. **46**, 485. 1858. — C. r. **47**, 819 und 910. 1858.

dass irgend ein fester oder halbfester Stoff, der nicht Schwefel ist, sich an der Oberfläche der amorphen Tröpfchen bildet und den Inhalt gegen Krystallisation schützt, auch wenn krystallinischer Schwefel in (scheinbarer) Berührung mit den Tröpfchen vorhanden ist.

Hierzu kommt schliesslich der S. 454 erwähnte Einfluss fremder Beimischungen auf die Krystallisationsgeschwindigkeit. Hält man alle diese Umstände zusammen, so wird man wohl imstande sein, die Mehrzahl der beobachteten Erscheinungen zu deuten und den Weg durch ihre Mannigfaltigkeit zu finden. Wie in zahlreichen anderen Fällen ist auch hier das Problem reif für die Bearbeitung von den inzwischen gewonnenen allgemeinen Anschauungen aus und verspricht reiche Früchte.

Fig. 50.

90. **Die physikalischen Erscheinungen bei den Umwandlungen des Schwefels.** Marx[1]) stellte zuerst einige Versuche über die Erkaltungsgeschwindigkeit des geschmolzenen Schwefels an, die soviel zeigten, dass auffallende thermische Vorgänge mit den Zustandsänderungen verknüpft sind; zu bestimmten Schlüssen hat er sie nicht benutzt.

Ähnliche Versuche hat Frankenheim[2]) angestellt, welcher insbesondere eine bei 260° auftretende Wärmeabsorption bei der Erwärmung beobachtet hat, die er der Bildung einer neuen Schwefelart, S_γ, zuschrieb, da sie mit der Änderung in der Zähigkeit sehr nahe zusammenfällt.

---

[1]) Schweigg. **60**, 1. 1830. [2]) J. pr. Ch. **16**, 7. 1839.

Auch von Deville[1]) sind Abkühlungs- und Erwärmungsversuche angestellt worden, deren Ergebnisse einigermassen von den älteren abweichen. Um ein Bild von den Erscheinungen zu geben, insbesondere den Mangel von Symmetrie beim Auf- und Absteigen der Temperatur zu veranschaulichen, sind in Fig. 50 die Zeiten für die Änderung um einen Grad gegen die Temperaturen ausgesetzt.

Despretz[2]) stellte fest, dass der Ausdehnungskoëffizient des flüssigen Schwefels sich ungewöhnlich verhält, indem er mit steigender Temperatur beständig kleiner wird, wie die nachstehenden Zahlen zeigen.

Ausdehnungskoëffizient zwischen	110° und	130°	0·000622
„ „	110° „	150°	0·000581
„ „	110° „	200°	0·000454
„ „	110° „	250°	0·000428

Genaueres ist in der kurzen Notiz nicht enthalten, insbesondere keine Bemerkung darüber, ob die beobachteten Ausdehnungen von der Zeit und von den vorhergegangenen Temperaturen unabhängig sind oder nicht. Denn es liegt nach der Gesamtheit dieser Erscheinungen aller Grund zur Annahme vor, dass hier thermische Nachwirkungen in ausgedehntem Masse vorhanden sind. Auf solche hat Frankenheim (a. a. O.) bereits hingedeutet.

In einer Arbeit von A. Moitessier[3]) über die Ausdehnung des flüssigen Schwefels kommen derartige Nachwirkungen zur Geltung, wenn auch dieser Forscher sich mehr bemüht hat, sie zu vermeiden, als sie zu studieren. Er fand den Ausdehnungskoëffizienten wie folgt:

von 110°	bis 120°	gleich	0·000551	von 225°	bis 250°	gleich	0·000338
„ 120°	„ 140°	„	0·000490	„ 250°	„ 275°	„	0·000356
„ 140°	„ 160°	„	0·000380	„ 275°	„ 300°	„	0·000374
„ 160°	„ 180°	„	0·000210	„ 300°	„ 350°	„	0·000401
„ 180°	„ 200°	„	0·000262	„ 350°	„ 400°	„	0·000437
„ 200°	„ 225°	„	0·000320	„ 400°	„ 440°	„	0·000469

und zwar unter der stets beobachteten Bedingung, dass vor jedem Versuch der Schwefel längere Zeit auf 115° gehalten wurde, um den bei höherer Temperatur entstandenen amorphen zum Verschwinden zu bringen. Die Ausdehnung geht, wie ersichtlich, durch ein um 180 gelegenes Minimum. Vergleicht man die Zahlen mit denen von Despretz, so findet man grosse Unterschiede, die wahrscheinlich in den erwähnten Nachwirkungen ihren Grund haben.

[1]) J. pr. Ch. **16**, 7. 1839. [2]) Ann. chim. phys. (3) **47**, 109. 1856.
[3]) Mém. Ac. Montpellier **6**, 107. 1864, cit. nach J. B. 1866, 27.

Solche von der Zeit abhängige Erscheinungen hat Moitessier auch in einem Falle beobachtet. Beim plötzlichen Erhitzen von Schwefel, der vorher bei 140° gehalten worden war, auf 171° war das Volum nach

1′	4′	7′	15′
47·5	49·0	47·8	47·8

Es war also das Volum nach vier Minuten, wo der Schwefel die Temperatur des Bades eben angenommen hatte, grösser, als nach sieben Minuten, entsprechend einem in der Zeit verlaufenden, mit Volumverminderung behafteten Vorgange, als den wir die Bildung von unlöslichem Schwefel ansehen können.

Über die Wärmetönungen bei der Umwandlung der verschiedenen Schwefelarten ineinander sind früher (II, 1, 119) die beobachteten Zahlen mitgeteilt worden, aus denen sich, wie theoretisch zu fordern war, ergiebt, dass die bei höherer Temperatur beständige Form aus der niederen unter Wärmeentwicklung entsteht und umgekehrt.

Für die bei der Umwandlung des amorphen Schwefels in oktaëdrischen erfolgende Wärmetönung fand Berthelot[1]) das auffallende Resultat, dass sie gleich Null ist. Und zwar setzt sie sich aus einer Wärmeentwicklung von 2·7 cal für das Gramm bei der Umwandlung des amorphen Schwefels in Berührung mit Schwefelwasserstoff, und einer Wärmeabsorption von gleichem Betrage bei der Umwandlung des hierbei erhaltenen Produktes in oktaëdrischen Schwefel zusammen.

Von diesen Zahlen ist die erste unmittelbar bestimmt worden. Um sich zu überzeugen, ob das Produkt der Einwirkung einer alkoholhaltigen Schwefelwasserstofflösung auf den amorphen Schwefel in der That oktaëdrischer Schwefel ist, bestimmte Berthelot die Lösungswärmen; oktaëdrischer Schwefel ergab 12·7 cal unter denselben Umständen, unter denen der umgewandelte 15·4 cal gab; letzterer hat also eine um 2·7 cal grössere Lösungswärme, und könnte man den amorphen Schwefel unmittelbar in Schwefelkohlenstoff lösen, so würde er gerade dieselbe Lösungswärme geben, wie der krystallisierte.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt wahrscheinlich in der sehr feinen Verteilung des amorphen Schwefels, durch welche eine bedeutende Benetzungswärme entwickelt wird, die bei der Umwandlung bestehen bleibt, und die Lösungswärme entsprechend vergrössert. Berthelot hatte angenommen, dass der umgewandelte Schwefel kein krystallinischer sei, und hat ihn als amorphen löslichen Schwefel bezeichnet.

91. **Die Erstarrungsgeschwindigkeit des überkalteten Schwefels.** Wird eine Schmelze in einer Röhre überkaltet und dann an einem

[1]) Ann. chim. phys. 462. 1872.

Ende zur Krystallisation gebracht, so schreitet das Festwerden mit einer konstanten Geschwindigkeit vor, welche von der Natur des Stoffes und dem Betrage der Überkaltung abhängt (S. 283). Fremde, aufgelöste Stoffe haben im allgemeinen die Wirkung, dass sie die Erstarrungsgeschwindigkeit verkleinern (Moore, S. 284).

Während Gernez, der erste Erforscher dieser Erscheinungen, beim Phosphor auf die einfachen, oben geschilderten Verhältnisse traf, erwiesen sich die Verhältnisse beim Schwefel als viel verwickelter[1]). Hier hängt die Geschwindigkeit nicht nur von der Überkaltung ab, sondern auch von der Temperatur T, bei welcher der Schwefel geschmolzen wurde, von der Dauer ϑ dieser Temperatur, von der Dauer ϑ' der Überkaltung und schliesslich noch von der Modifikation des festen Schwefels, welche man (durch Berührung mit einem entsprechenden Krystall) entstehen lässt. Gleichzeitig findet man, dass beim wiederholten Schmelzen einer gegebenen Schwefelprobe sich die Geschwindigkeit unter sonst gleichen Verhältnissen ändert; es ist dies ein Zeichen dafür, dass die durch die genannten Umstände verursachten Änderungen im Zustande des geschmolzenen Schwefels nicht beim Erkalten verschwinden, sondern während einer gewissen Zeit bestehen bleiben. Die Nachwirkungserscheinungen, welche mit den anderen Beobachtungsmitteln nur gelegentlich und wenig deutlich in die Erscheinung getreten waren, spielen hier eine wesentliche Rolle, und das Verfahren der Erstarrungsgeschwindigkeit bringt sie überall zu Tage.

So ergab sich für die Erhitzungstemperatur $T = 129{\cdot}5^0$, die Erhitzungsdauer $\vartheta = 5$ Minuten, die Abkühlungsdauer $\vartheta' = 15$ Minuten folgende Beziehung zwischen der Überkaltung und der Geschwindigkeit des Erstarrens zu monoklinem Schwefel:

Temperatur	Überkaltung	Erstarrungsdauer für 10 mm	Geschwindigkeit
80·9°	39·1°	0·20″	5·00 cm
83·2	36·8	0·23	4·35
93·4	26·6	0·29	3·45
95·7	24·3	0·36	2·78
99·8	20·2	0·47	2·13
100·4	19·6	0·50	2·00
104·7	15·3	0·77	1·30
105·4	14·6	1·04	0·962
106·1	13·9	1·19	0·840
107·6	12·4	2·14	0·467
108·9	11·1	2·91	0·344
110·9	9·1	3·84	0·260

[1]) C. r. 97, 1298. 1883.

Der benutzte Schwefel war aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert, gepulvert und bei 95° getrocknet. Für den Schmelzpunkt des Schwefels (der sich nicht angegeben findet) ist 120° genommen.

Wurde die Erhitzungsdauer ϑ geändert, so ergab sich:

T	ϑ	ϑ'	t	Erstarrungsdauer für 1 cm	Geschwindigkeit
129·5°	5′	15	100·5°	0·55	1·82
"	35	"	100·5	4·66	0·215
"	5	"	100·3	0·50	2·00
"	60	"	100·3	5·79	0·173

Wenn also die Schmelzdauer des Schwefels vergrössert wird, nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen die Erstarrungsdauer bis über das Zehnfache zu, oder die Erstarrungsgeschwindigkeit in gleichem Verhältnisse ab.

Umgekehrt nimmt die Erstarrungsdauer ab, wenn nach dem Erhitzen der Schwefel längere Zeit im überkalteten Zustande aufbewahrt wird. Für geringe Überhitzungen ist die Wirkung unbeträchtlich; war aber die Temperatur über 170° gesteigert worden, so ist sie beträchtlich. So wurde für $T = 219°$, $\vartheta = 5'$, $t = 101°$ nach 15 Minuten die Erstarrungsdauer für 1 cm gleich 23·04″ gefunden, nach 195′ zu 9·12″, nach 285′ zu 7·70″; darüber hinaus blieb sie annähernd konstant.

Was die Erklärung dieser Erscheinungen anlangt, so ist die oben erwähnte Eigentümlichkeit, dass fremde Stoffe die Erstarrungsdauer vergrössern, heranzuziehen. Es wurde schon an verschiedenen Stellen hervorgehoben, dass der amorphe Schwefel dem krystallinischen gegenüber sich wie ein fremder Stoff verhält. Die oben gegebene Tabelle zeigt, dass mit der Dauer des Erhitzens sich die Menge dieses verzögernden Stoffes vermehrt; hieraus ist zu schliessen, dass bei der Versuchstemperatur 129·5° die Bildung des amorphen Schwefels ein langsam verlaufender Vorgang ist, so dass um so mehr davon vorhanden ist, je länger die Erhitzung gedauert hat.

Umgekehrt erfolgt bei der niederen Temperatur von 101° eine gleichfalls nur langsam verlaufende Rückbildung des amorphen Schwefels in krystallinischen und eine entsprechende Zunahme der Erstarrungsgeschwindigkeit, wie sie die letzte Versuchsreihe lehrt.

Wird die Erhitzungstemperatur T bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen gesteigert, so nimmt die Erstarrungsdauer erst langsam, dann in der Nähe von 173° schnell zu, geht durch ein Maximum und wird dann wieder kleiner. Für $\vartheta = 5'$, $\vartheta' = 15'$, $t = 100·3°$ wurden folgende Werte beobachtet:

T	Dauer	T	Dauer
129·5°	0·50″	181·0°	21·65″
139·0	0·59	189·0	21·41
142·5	0·70	204·0	21·66
154·5	1·93	219·0	21·43
160·5	5·70	243·0	19·41
164·5	10·61	274·0	18·07
167·5	18·08	350·0	17·00
173·5	25·59	440·0	16·06
177·0	24·98		

Da mit steigender Temperatur die Menge des amorphen Schwef zunimmt und zwischen 170° und 180° ihren Maximalwert errei (S. 460), so ist der erste Teil dieser Beobachtungen leicht verständli Schwieriger zu deuten ist die Beobachtung, dass durch noch stärk Erhitzung die Erstarrungsdauer wieder abnimmt, um über ein wei Gebiet, 240° bis 270°, nur ganz wenig kleiner zu werden. Man wü eher erwartet haben, dass etwa von 180° ab das erreichte Maxim der Erstarrungsdauer, dem Maximum an unlöslichem Schwefel e sprechend, konstant bleiben würde.

Zur Erklärung der thatsächlichen Verhältnisse bieten sich mehr Vermutungen dar, zwischen denen die vorliegenden Versuche n nicht entscheiden, die sich aber experimentell prüfen lassen. Es k zunächst bei höherer Temperatur ein anderer amorpher Schwefel bildet werden, dessen verzögernde Wirkung geringer ist, als die des niederer Temperatur gebildeten. Oder der amorphe Schwefel ist nu begrenztem Masse im geschmolzenen löslich. Dann wird bei steige Temperatur eine immer grössere Menge von amorphem Schwefel bildet werden, welche schliesslich mehr beträgt, als der Sättigung spricht. Dieser Überschuss bleibt anfangs noch gelöst, indem Übersättigung eintritt; wird diese aber grösser, so wird das metasta Gebiet überschritten, und ein Teil des amorphen Schwefels sche sich aus, bis der Sättigungszustand erreicht ist. Hierdurch ist der halt kleiner geworden, als er früher war, und demgemäss nimmt a die Erstarrungsdauer wieder ab. Über diese Erscheinung lagert noch der ausgleichende Einfluss aller Zwischentemperaturen bis Überkaltungspunkte. — Diese zweite Vermutung erscheint mir w scheinlicher, und gestattet jedenfalls nach verschiedenen Richtu eine Prüfung durch den Versuch.

Die vorstehenden Versuche bezogen sich auf einmal geschmolze Schwefel; wird der Versuch mit derselben Röhre wiederholt [1]), so ni

[1]) C. r. **97**, 1366. 1883.

die Erstarrungsdauer zu und erreicht nach fünf bis acht Wiederholungen einen weiterhin konstanten Endwert. Lässt man einige Zeit verstreichen, so erlangt man wieder kürzere Dauern, und nach drei Tagen Ruhe erhält man einen weiterhin unveränderlichen Zustand von konstanter Erstarrungsdauer. So war für $T = 129{\cdot}5^0$, $\vartheta = 5'$, $t = 100{\cdot}3^0$, $\vartheta' = 15'$ bei frischem Schwefel die Dauer gleich 0·46″ auf 1 cm gefunden worlen. Die dritte und die folgenden Schmelzungen gaben 0·62, 1·52, 1·84, ·66, 4·43, 5·88″. Nach der achten Schmelzung wurde also eine fast 3 mal grössere Dauer gefunden. Nach 24 Stunden gab eine Röhre, die risch 0·67″ bis 7·66″ in sieben Schmelzungen gegeben hatte, 4·23″ bei er ersten Schmelzung, und nach fünf weiteren 7·24″. Nach langer uhe gab die erste Schmelzung 1·20″, die vierte 5·58″; drei Tage päter 1·22″ und 5·58″; sechs Tage später 1·20″ und 4·83″; elf Tage päter 1·33″ und 5·48″. Der veränderte Schwefel geht in seinen Anngszustand zurück; doch scheint er nach den Zahlen von Gernez nicht ehr die Geschwindigkeit des frischen, erstmalig geschmolzenen Schwefels u erreichen.

Auch dies ist leicht verständlich. Bei 129·5° ist die Bildung des morphen Schwefels eine sehr langsam verlaufende Reaktion, und das leichgewicht, welches dem Maximum der Erstarrungszeit entspricht, ird erst nach längerer Zeit, bez. wiederholtem Schmelzen erreicht. er Überkaltungstemperatur von rund 100° entspricht ein geringer ehalt an amorphem Schwefel, der sich auch nur überaus langsam instellt, aber doch grösser ist, als der des eben geschmolzenen frischen chwefels.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man den gechmolzenen Schwefel nicht zu monoklinem, sondern zu rhombischem rstarren lässt. Die Dauer ist dann viel grösser. Für $T = 129{\cdot}5^0$, $= 5'$, $\vartheta' = 15'$ und veränderliche Überkaltung auf t^0 ergab sich:

t	Erstarrungsdauer	t	Erstarrungsdauer
80·9°	7·50″	105·4°	185″
90·5	13·20	108·7	720
93·4	21·00	109·1	1320
97·3	38·75	110·2	5220
100·0	64	111·9	13200
104·7	132		

Die Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie beim monoklinen Schwefel, nur sind die Unterschiede viel grösser. Ebenso ist der Einluss einer Veränderung der Erhitzungstemperatur viel ausgeprägter. So ergab sich für $\vartheta = 5'$, $t = 100{\cdot}7^0$, $\vartheta' = 15'$:

T	Dauer	T	Dauer
129·5°	71″	173°	5495″
139·0	150	188	16440
142·5	193	221	7080
156·5	696	254	3000
163·0	1427	350	1775
169·0	4671	440	945

Auch hier ist ein Maximum der Dauer in der Nähe von 188°.

Lässt man[1]) den Schwefel wiederholt schmelzen und in oktaë-drischer Form erstarren, so erreicht er sehr bald einen unveränderlichen Zustand, in welchem die Erstarrungsdauer etwa doppelt so gross ist als beim frischen. Lässt man inzwischen einmal die monokline Form entstehen, so wird die Dauer nach der nächsten Schmelzung sofort etwa dreimal grösser, und es bedarf einiger Schmelzungen und Erstar-rungen in oktaëdrischer Form, um die gewöhnliche Geschwindigkeit zu erreichen. Hat der Schwefel diesen Zustand einmal erreicht, so kann man ihn längere Zeit aufbewahren, ohne dass er eine Änderung erleidet.

Diese Erscheinungen haben ihren Grund in dem Umstande, das der oktaëdrische Schwefel den amorphen in viel geringerer Menge nebe sich duldet, bez. ihn schneller umwandelt, als der monokline, de regelmässig mit einer Schicht des amorphen überzogen zu sein schein (S. 455).

Bei schwachem Reiben der Glaswände in einer Röhre mit über kaltetem Schwefel entsteht eine dritte Form[2]) des Schwefels, welch sich in Gestalt langer, perlmutterglänzender Krystalle darstellt. Di Wachstumsgeschwindigkeit liegt in der Mitte zwischen denen der be kannten Schwefelarten und ist im übrigen von ganz denselben Um ständen abhängig, wie in den anderen Fällen. Am leichtesten entstehe diese Krystalle[3]) in Schwefel, der über 170° erhitzt war.

Lässt man solche Krystalle in einer Röhre wachsen, so füllen si diese nicht aus, sondern senden lange Ausläufer durch eine zum grösste Teil flüssig bleibende Mutterlauge. Wird nun in dieser teilweise er starrten Masse die Bildung von prismatischem Schwefel hervorgerufe so geht diese in dem Anteile, der den perlmutterartigen Schwefel ent hält, sehr viel langsamer vor sich, als in der unveränderten Flüssigkei Zur Erklärung nimmt Gernez an, dass der perlmutterartige Schwef die feste Form der Schwefelmodifikation ist, die sich in der Hitz

[1]) Gernez, C. r. 97, 1433. 1883.
[2]) Gernez, C. r. 93, 1477. 1883.
[3]) Gernez, C. r. 94, 144. 1884.

bildet; krystallisiert diese aus, so muss sich der Rest wie nicht überhitzter Schwefel verhalten und eine schnelle Krystallisation zeigen. Mir scheint umgekehrt der perlmutterartige Schwefel wie jede andere krystallinische Form nur aus dem nicht umgewandelten Teile der Flüssigkeit entstehen zu können. Dass die Erstarrung in ihm schneller fortschreitet, als in der Flüssigkeit, ist einer Erklärung so lange nicht bedürftig und auch nicht fähig, als man über die Abhängigkeit der Erstarrungs- oder Umwandlungsgeschwindigkeit von der Natur des Stoffes nichts weiss.

Auch über die Geschwindigkeit, mit welcher sich der rhombische Schwefel oberhalb der Umwandlungstemperatur in monoklinen verwandelt, hat Gernez[1]) Versuche angestellt, aus denen sich ähnliche Verhältnisse ergeben, wie beim Erstarren. Insbesondere nimmt die Geschwindigkeit mit der Entfernung von der Übergangstemperatur zu. Übrigens fand sich die Übergangstemperatur selbst von der Entstehungsgeschichte des rhombischen Schwefels abhängig; sie lag um so niedriger, je niedriger die Temperatur des flüssigen Schwefels und die Bildungstemperatur der oktaëdrischen Krystalle gewesen war. Der niedrigste beobachtete Wert war zwischen 97·2° und 97·6°, der höchste zwischen 97·8° und 98·4°, und Gernez schätzt den Unterschied auf 0·8°.

Für die Umwandlungszeit sind folgende Werte beobachtet worden:

Temp.	Zeit für 1 cm	Temp.	Zeit für 1 cm
100·9°	640″	108·9°	30″
105·6	106	110·0	25
106·5	91	111·2	17·6
107·8	54·5		

Ausserdem ist die Zeit von der Bildungstemperatur des rhombischen Schwefels abhängig; sie ist um so kleiner, je niedriger diese war. Ebenso hat die Temperatur, die der flüssige Schwefel gehabt hat, einen Einfluss. Die einmalige Entstehung von monoklinem Schwefel aus flüssigem vermindert die Geschwindigkeit der nächsten Ausscheidung rhombischen Schwefels; die so entstandene Masse wandelt sich auch langsamer in monoklinen Schwefel um, und der Unterschied verschwindet erst, nachdem man einige Male nur rhombischen Schwefel hat entstehen lassen. Auch diese Erscheinungen lassen sich auf derselben Grundlage erklären, wie die früher mitgeteilten.

Die umgekehrte Erscheinung, die Umwandlung des monoklinen Schwefels in rhombischen, findet, wie wohlbekannt, leicht statt. Die-

[1]) C. r. **98**, 915. 1884.

selben Eigentümlichkeiten, wie bei den anderen Umwandlungen, lassen sich auch hier beobachten. Es entstehen aus überkaltetem flüssigem Schwefel bei Temperaturen unter 97° auch monokline Krystalle, wenn man solche einsät (obwohl sie hier unbeständig sind), und diese wandeln sich bei der Berührung mit einem oktaëdrischen Krystall in solche um.

Was die Geschwindigkeit in der Abhängigkeit von der Temperatur anlangt[1]), so nimmt sie zunächst mit der Grösse der Überkaltung zu, geht aber dann zwischen 44° und 55° durch ein Maximum und nimmt dann wieder ab, um bei —23° etwa 40 mal kleiner zu werden, wie bei 55°.

Ferner hängt die Geschwindigkeit von der Temperatur ab, bei welcher die monokline Form sich gebildet hat; die Umwandlung verläuft um so geschwinder, je niedriger die Erstarrungstemperatur gewesen war. Ferner wird die monokline Form beim Aufbewahren bei konstanter Temperatur umwandelbarer, d. h. die Geschwindigkeit nimmt mit der Zeit zu, während welcher sie im metastabilen Zustande existiert hatte. Die höchste Temperatur, welcher der flüssige Schwefel ausgesetzt war, hat gleichfalls einen grossen Einfluss; stärker erhitzt gewesener Schwefel wandelt sich langsamer um. In gleichem Sinne wirkt eine längere Dauer jener höchsten Temperatur. Endlich erfolgt auch unter sonst gleichen Umständen eine langsamere Umwandlung, wenn dieselbe Schwefelprobe wiederholten Schmelzungen unterzogen wird. Alle diese Erscheinungen fügen sich ohne Zwang der oben gegebenen Theorie.

In neuester Zeit ist von Duhem[2]) eine Theorie dieser Erscheinungen entwickelt worden, in welcher von anderen Grundbegriffen Gebrauch gemacht und insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung und Rückbildung des amorphen Schwefels nicht wie hier als Grundphänomen behandelt ist. Da diese Theorie nur im Zusammenhange mit den allgemeinen Anschauungen dieses Forschers verstanden werden kann, so muss ich mich hier damit begnügen, auf sie hinzuweisen[3]).

Auch die hier mitgeteilten Versuche fordern vielfältig zur Erweiterung und Vertiefung auf.

92. **Der Schwefel als Beispiel für das Gesetz der Umwandlungsstufen.** In den vorangegangenen Mitteilungen sind zahlreiche Beispiele für das Gesetz (S. 444) vorhanden, nach welchem von allen möglichen

---

[1]) Gernez, Compt. rend. **100**, 1382. 1885.
[2]) Ztschr. f. ph. Ch. **23**, 193. 1897.
[3]) Ztschr. f. ph. Ch. **22**, 545 und **23**, 497. 1897.

Formen eines Gebildes die unbeständigsten unter den möglichen zunächst auftreten; in der That sind flüssige Tröpfchen die Form, welche der Schwefel regelmässig bildet, wenn er aus der Dampfgestalt, und fast immer, wenn er aus einer Lösung sich abscheidet, und ebenso ist die bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige monokline Form die, in welcher der Schwefel auftritt, wenn er freiwillig in die krystallinische Form übergeht.

Ausser den bereits früher in anderem Zusammenhange mitgeteilten Fällen sind noch mehrere andere beobachtet worden. So hat Pasteur[1]) mitgeteilt, dass er beim Krystallisieren des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wo meist nur die rhombische Form erhalten wird, einmal monokline Krystalle beobachtet habe, die durch Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur entstanden waren. Die Krystalle waren anfangs durchsichtig, sind aber bald undurchsichtig, gelb und zerbrechlich geworden, hatten also die gewöhnliche Umwandlung erfahren. Die monoklinen Krystalle fanden sich an einer Druse, die daneben die gewöhnlichen rhombischen enthielt.

Um diese Erscheinung wieder hervorzubringen, von der Pasteur bemerkt, dass er sie trotz wiederholter Versuche nur einmal beobachtet habe, hat man folgendes zu beachten. Da der monokline Schwefel bei niedriger Temperatur unbeständig ist, so muss er in Schwefelkohlenstoff, wie in allen anderen Lösungsmitteln bei solchen Temperaturen leichter löslich sein, wobei aber seine übersättigte Lösung eher in den labilen Zustand gelangen wird, als die des rhombischen. Wenn man also unter Umständen, die eine Infektion mit rhombischen Krystallen ausschliesst, die Lösungen gradweise übersättigt, entweder durch Abkühlen, oder durch Verdampfen, so hat man die erforderlichen Bedingungen hergestellt und darf erwarten, dass zuerst monokline Krystalle freiwillig auftreten. Nahezu sicher darf man auf sie rechnen, wenn man frische monokline Krystalle in die übersättigte Lösung einträgt.

Ferner giebt Deville[2]) an, dass der rote weiche Schwefel (wahrscheinlich der durch plötzliches Abkühlen stark erhitzten Schwefels erhaltene) nach dem nochmaligen Schmelzen unter Beibehaltung seiner roten Farbe unter allen Umständen nur monokline Krystalle giebt, bei welcher Temperatur man ihn auch krystallisieren lassen mag. Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als völlig durchsichtig, verwandeln sich aber wie gewöhnlich schnell in undurchsichtige zerbrechliche Pseudomorphosen aus rhombischem Schwefel.

---

[1]) [Compt.] rend. 26, 48. 1848. [2]) Compt. rend. 26, 117 1848.

Löst man die Prismen in Schwefelkohlenstoff auf, so giebt die Lösung beim freiwilligen Verdampfen rhombische und monokline Krystalle nebeneinander; die letzteren werden schnell unter Umwandlung undurchsichtig.

Deville hebt hervor, dass er niemals monokline Krystalle aus Lösungen erhalten habe, die aus rhombischen Krystallen hergestellt worden waren und meint, dass der amorphe Schwefel, der sich beim Schmelzen bildet, eine wesentliche Bedingung dafür ist, dass bei Zimmertemperatur die monoklinen Prismen entstehen können. Auch spricht er die Überzeugung aus, dass nicht, wie Pasteur gemeint habe, sich aus identischen Lösungen je nach Umständen die eine oder die andere Form absetzen könnte, sondern glaubt an eine bereits in der Lösung vorhandene Verschiedenheit. Eine solche Annahme ist wohl sicher irrig.

Später giebt Deville[1]) an, dass aus gesättigten Lösungen von Schwefel in Benzol bis zu 22° hinab sich viele Prismen ausscheiden, die sich bald in Oktaëder verwandeln. Unterhalb dieser Temperatur fände aber nur die Bildung von Oktaëdern statt.

Payen[2]) fand, dass fast alle Lösungsmittel (Theerkohlenwasserstoffe, Benzol, Terpentinöl, Steinöl, absoluter Alkohol), die Schwefel in der Hitze reichlicher als in der Kälte auflösen, ihn in Gestalt von Prismen (also in der monoklinen Form) abscheiden. Oktaëder pflegen sich erst nach längerer Zeit einzustellen. Dagegen konnte Deville[3]) aus Schwefelkohlenstoff nur Oktaëder erhalten; waren aber Verunreinigungen zugegen, so entstanden in der zähen Mutterlauge auch Prismen, die sich später in undurchsichtige Pseudomorphosen aus oktaëdrischem Schwefel verwandelten. Doch waren diese Erscheinungen nicht regelmässig und von Umständen abhängig, die Deville nicht zu ermitteln vermochte. Aus Benzol, Alkohol und anderen Lösungsmitteln konnten, namentlich wenn die Lösungen verdünnt waren, auch bei niedrigeren Temperaturen Prismen beobachtet werden; unterhalb 22° erschienen dagegen nur Oktaëder.

Endlich teilt Debray[4]) mit, dass man auch aus Schwefelkohlenstoff mit Sicherheit monoklinen Schwefel bei niedriger Temperatur erhält, wenn man Schwefel mit seinem halben Gewicht Schwefelkohlenstoff in ein starkes Glasrohr bringt, dieses nach dem Austreiben der Luft zuschmilzt, auf 80° erwärmt und dann unter einem Wasserstrahl abkühlt. Es erscheinen nach einiger Zeit, namentlich beim Umschütteln, pris-

---

[1]) Compt. rend. **34**, 561. 1852. [2]) Compt. rend. **34**, 508. 1852.
[3]) Ann. chim. phys. (3) **47**, 101. 1856. [4]) Compt. rend. **46**, 576. 1858.

matische Krystalle, die sich langsam vermehren; später treten unter Erwärmung oktaëdrische Krystalle in grosser Menge auf, wodurch auch die prismatischen umgewandelt werden.

93. **Die weiteren Fälle des invarianten Gleichgewichts.** Ausser den beiden vorstehend behandelten Fällen, dass neben Dampf ein fester und ein flüssiger, bez. zwei feste Körper vorhanden sind, hat man weitere bisher nicht beobachtet. Da der Fall zweier nicht mischbarer hylotroper Flüssigkeiten nicht bekannt ist[1]), so kann natürlich auch von dem Hinzutreten einer Dampfphase zu einem solchen Gleichgewicht nicht die Rede sein. Das Verhalten eines solchen Gebildes, das doch wohl über kurz oder lang beobachtet werden wird, lässt sich leicht voraussehen: es wird dem der beiden eben beschriebenen Fälle ganz ähnlich sein. Das heisst, es wird eine einzige Temperatur bestehen, bei welcher beide flüssige Phasen gleichen Dampfdruck besitzen und daher nebeneinander mit Dampf im Gleichgewicht sein können.

Auch die vier weiteren möglichen Fälle des invarianten Gleichgewichts, bei denen eine Dampfphase nicht vorkommt, haben sich bisher der Beobachtung nicht dargeboten. Von ihnen können wir die beiden mit je zwei flüssigen Phasen aus dem eben erwähnten Grunde alsbald ausschliessen; die beiden anderen, drei feste Phasen und zwei feste mit einer flüssigen, dürften dagegen mit einiger Mühe sich wohl herstellen lassen.

Nehmen wir zunächst den Fall zweier fester Phasen e_1 und e_2 mit einer flüssigen w. Das Gleichgewicht $e_1 w$ stellt einen Schmelzpunkt dar, ebenso das Gleichgewicht $e_2 w$, und beide finden bei verschiedenen Temperaturen statt (vgl. z. B. S. 399). Nun ist der Einfluss des Druckes auf beide Schmelzpunkte im allgemeinen verschieden, wie aus der Gleichung $\frac{dT}{dp} = \frac{VT}{L}$ hervorgeht, und es giebt immer einen Sinn der Druckänderung, durch welchen beide Schmelzpunkte einander genähert werden.

Bildet man nämlich die Differenz $\varDelta = \frac{dT_1}{dp} - \frac{dT_2}{dp} = \frac{V_1 T_1}{L_1} - \frac{V_2 T_2}{L_2}$, wo 1 und 2 die beiden festen Formen bezeichnen, und nennt s den Unterschied der Schmelzpunkte bei Atmosphärendruck, so giebt $\frac{s}{\varDelta}$ unter der (nur in grober Annäherung zulässigen) Annahme, dass die Änderungen geradlinig erfolgen, die Anzahl Druckeinheiten, um welche man den Druck ändern muss, um beide Formen gleichzeitig mit der

[1]) Man könnte vielleicht den Fall des Schmelzpunkts flüssiger Krystalle (S. 392) hierher rechnen.

Schmelze im Gleichgewicht zu haben oder den **dreifachen Punkt** dieses Gebildes zu erreichen.

Für Schwefel haben wir, auf ein Mol bezogen, $V_1 = 15{\cdot}5$, $V_2 = 16{\cdot}3$ bei Zimmertemperatur; wir nehmen an, dass sich die Zahl nicht wesentlich mit der Temperatur ändert. Die Schmelzwärme des Schwefels ist unbekannt, doch kann sie vielleicht als von gleicher Grössenordnung mit der Umwandlungswärme des krystallinischen in amorphen Schwefel angesehen werden. Für rhombischen beträgt dies 9·1 K nach Petersen (II, 1, 120), für monoklinen nach dem von Thomson bestimmten Energieunterschied 2·7 K; endlich ist $T_1 = 387{\cdot}5$, $T_2 = 393$. Setzt man $dp = 1$ Atm. $= 1033\,gcm^{-2}$ in Gravitationseinheiten, so ist die in K ausgedrückte Wärmetönung mit 4270000 zu multiplizieren. Daraus folgt $\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}1595$ und $\frac{dT_2}{dp} = 0{\cdot}1815$, $\Delta = -0{\cdot}0220$, und da $s = 5{\cdot}5^0$ ist, $\frac{s}{\Delta} = -250$ Atm. Hiernach würden bei einem negativen Drucke von 250 Atm. rhombischer, monokliner und flüssiger Schwefel im Gleichgewichte sein.

Diese Rechnung ist nur ausgeführt worden, um den Gang einer solchen zu zeigen, und ihre Ergebnisse können sich, wenn eine der gemachten Angaben (insbesondere die über die Schmelzwärme, welche am bedenklichsten ist) sich als unzutreffend erweist, nicht nur der Grösse, sondern möglicherweise auch dem Zeichen nach anders ausfallen.

Der andere denkbare Fall mit **drei festen Phasen** könnte vielleicht am Ammoniumnitrat verwirklicht werden. Für seine Möglichkeit und die Richtung, nach welcher sie zu suchen ist, gelten ganz dieselben Betrachtungen, wie für den vorigen Fall.

Drittes Kapitel.

Chemische Gleichgewichte zweiter Ordnung.

1. **Bestandteile.** Als chemisches Gleichgewicht zweiter Ordnung war ein solches definiert worden, bei dessen Zustandekommen zwei Stoffe oder Bestandteile sich bethätigen. Wiewohl dem Chemiker eine solche Definition verständlich und vollständig zu erscheinen pflegt, gerät man in einige Schwierigkeiten, wenn man diese Ausdrücke in allgemeingültiger Weise erklären soll. Denn unter dem Kapitel des Gleichgewichts erster Ordnung sind keineswegs nur elementare Stoffe behandelt worden, sondern auch zusammengesetzte, wie Stickstoffhyper-

yd und Formylphenylessigester. Prüfen wir genauer, welcher Umand uns veranlasste, von der „zusammengesetzten" Beschaffenheit lcher Stoffe abzusehen und sie als einfache zu behandeln, so scheint ie Antwort am nächsten zu liegen, dass diese Stoffe bei den betrachten Umwandlungen eben nicht in andere Bestandteile zerfielen. Doch würde eine solche Bestimmung nicht wohl auf den Fall des Stickstoffhyperoxyds, oder überhaupt den Fall der Umkehr polymerer Umwandlungen passen, wo doch gerade ein „Zerfall" angenommen wird.

Bei eindringender Betrachtung bleibt schliesslich nur eine empirische Bestimmung übrig: ein Gleichgewicht erster Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, dass alle verschiedenen Phasen, die sich bilden und miteinander im Gleichgewicht stehen können, *die gleiche elementare Zusammensetzung haben*. Hierbei ist rein empirisch unter gleicher elementarer Zusammensetzung nur die Thatsache zu verstehen, dass bei irgend welchen analogen chemischen Umwandlungen, bei welchen gleiche Endprodukte entstehen (z. B. bei vollständiger Verbrennung), diese Endprodukte in gleicher Art und gleichen Mengenverhältnissen auftreten.

Und zwar genügt es, wenn nur *eine* analoge chemische Umwandlung solcher Art bekannt ist. So würde die Thatsache, dass 12 g Diamant zu 44 g Kohlendioxyd verbrennen, ausreichend sein, um diesen Stoff für chemisch gleich zusammengesetzt mit Kohle zu erklären, auch wenn keine andere Umwandlung des Diamants bekannt wäre.

Andererseits ergiebt sich auf gleichem Wege die Kennzeichnung eines Stoffes als chemisches Element. Wir werden diesen Namen einem solchen Stoff geben, der ohne Zutreten anderer Stoffe niemals Phasen von verschiedener Zusammensetzung bilden kann. Und die Bedingung, dass kein anderer Stoff hinzutreten soll, werden wir als erfüllt erachten, wenn bei den fraglichen Vorgängen die Masse und somit das Gewicht des Stoffes unverändert bleibt[1]).

2. **Mehrere Bestandteile.** Im Falle mehrerer Bestandteile ist diese Gleichheit der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Phasen nicht vorhanden, und die Thatsache solcher Verschiedenheiten dient uns dazu, das Vorhandensein und die Anzahl verschiedener Bestandteile zu erkennen und zu definieren. Wenn wir bei der chemischen Umwandlung zweier im Gleichgewicht befindlicher Phasen aus beiden verschiedene Produkte erhalten, so werden wir jedenfalls schliessen, dass mehrere Bestandteile vorhanden sind. Die Anzahl der Bestandteile

[1]) Vgl. F. Wald, Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 607. 1896; **22**, 253. 1897; **23**, . 1897; **25**, 315 und 633. 1897.

ergiebt sich aus folgender Regel: Man stelle eine Anzahl im Gleichgewicht befindlicher Phasen her: kann man dann eine von ihnen, der Zusammensetzung nach, aus passend gewählten Mengen zweier anderer Phasen so herstellen, dass die Elementaranalyse des Phasengemisches dieselbe Zusammensetzung ergiebt, wie die der anderen Phase, so sind zwei Bestandteile vorhanden. Gehören drei Phasen dazu, um die Zusammensetzung einer vierten, koëxistenten darzustellen, so liegen drei Bestandteile vor, u. s. w.

Wenden wir diese Definition rückwärts auf den oben erörterten Fall des einzigen Bestandteils an, so finden wir sie erfüllt. Wir müssen verlangen, dass eine Phase genügt, um die Zusammensetzung jeder koëxistenten Phase zu kennzeichnen, und dies ist in der That auf die einzig mögliche Weise, durch die chemisch gleiche Zusammensetzung aller Phasen, gesichert.

Durch diese Definition ersparen wir uns alle Unsicherheit über die Zahl der „Bestandteile" eines Gebildes, und erkennen gleichzeitig, dass es von der Beschaffenheit der auftretenden Phasen abhängt, wieviel Bestandteile wir annehmen müssen. Daraus ergiebt sich unter anderem, dass, wenn beliebig zusammengesetzte Stoffe unter irgend welchen Umständen nur solche Phasen bilden, welche gleiche Zusammensetzung haben, sie durchaus den Gesetzen dss vorigen Kapitels für die Gleichgewichte erster Ordnung folgen müssen. Wir werden solchen Fällen vielfach begegnen.

Andererseits ergiebt sich aus der Möglichkeit, aus einem Stoff eine koëxistente Phase anderer Zusammensetzung herzustellen, die Thatsache seiner zusammengesetzten Natur. Die „Zerlegung" der natürlichen und künstlichen Stoffe beruht auf der Auffindung solcher Phasen abweichender Zusammensetzung, und in solchem Sinne ist der Begriff eines chemischen Elements als eines Stoffes gegeben, aus dem auf keine Weise koëxistente Phasen von verschiedener Zusammensetzung erhalten werden können.

Um demnach in einem gegebenen Falle die Bestandteile in einem Gebilde anzugeben, hat man zu ermitteln, welche Phasen es unter den betrachteten Umständen bilden kann, und darnach die kleinstmögliche Zahl der Stoffe festzustellen, durch deren Addition sich alle Phasen zusammensetzen lassen. Die Aufgabe ist in Bezug auf die Zahl solcher Bestandteile stets durch das oben gegebene Kriterium bestimmt, nicht aber in Bezug auf deren Art. So kann z. B., wenn es sich um das Gleichgewicht Magnesiumsulfat-Wasser handelt, als einer der Bestandteile $MgSO^4$, als der andere H^2O gewählt werden [illegible] wir ebe

rhalb der Grenzen der Beständigkeit des Monohydrats $MgSO^4.H^2O$, önnen wir auch dieses als Bestandteil neben Wasser wählen, und rhalb der Grenzen des $MgSO^4 + 7H^2O$ kann dieses dienen. Welche hl man trifft, hängt davon ab, was man zum Ausdruck bringen will. es sich ausdrücklich um Gleichgewichte handeln, bei denen als er Körper nur $MgSO^4 + 7H^2O$ in Frage kommt, und kein anderes drat, so wird man $MgSO^4 + 7H^2O$ und H^2O als Bestandteile wählen; ndelt es sich umgekehrt um Vorgänge, bei denen alle möglichen drate, bezw. auch das Anhydrid auftreten können, so wählt man gSO^4 und H^2O.

Man wird bei der Bestimmung der Bestandteile mit einem Worte e Analyse so weit treiben, dass man jede Phase als Summe[1]) der annommenen Bestandteile darstellen kann, aber nicht weiter. Hält n diese Regel fest, so ist im Falle eines Gebildes aus zwei Bestandilen die Wahl eindeutig. Die Verhältnisse dreier und mehrerer Beandteile werden später erörtert werden.

Es ist wesentlich, zu bemerken, dass bei den vorstehenden Erterungen von atomistischen Vorstellungen gar kein Gebrauch gemacht orden ist. In der That überzeugt man sich bald, dass eine scharfe egriffsbestimmung auf diesem Boden nicht ausführbar wäre, und ein rosser Teil der Schwierigkeiten, welche andere Autoren bei der Beandlung dieser Fragen empfunden haben, rührt nicht von der Sache er, sondern von der unnötigen Hereinziehung atomistischer Hypothesen.

3. **Einteilung.** Eine Übersicht der vierundzwanzig möglichen Fälle es Gleichgewichts zweiter Ordnung ist schon S. 304 gegeben worden, nd soll der Bequemlichkeit wegen hier wiederholt werden. Wir haben:

Freiheitsgrad					
Null	eeee	eeew	eeww	ewww	wwww
	eeed	eewd	ewwd	wwwd	
Eins	eee	eew	eww	www	
	eed	ewd	wwd		
Zwei	ee	ew	ww		
	ed	wd			
Drei	e	w	d		

Als unabhängig Veränderliche, über die entsprechend den Freiheitsraden verfügt wurde, haben wir im Falle des Gleichgewichts erster

[1]) In einzelnen Fällen erscheint es methodisch zweckmässig, hierbei auch egative Mengen von Bestandteilen einzuführen, was keine prinzipielle Änderng bedingt.

Ordnung Druck und Temperatur benutzt; dadurch war die Konzentration des betrachteten Stoffes festgelegt. Natürlich hätte im Falle zweier Freiheitsgrade (z. B. bei der Dissociation des Stickstoffhyperoxydes) auch die Konzentration als unabhängige Veränderliche neben Druck oder Temperatur dienen können; doch hätte eine solche Betrachtungsweise nicht den experimentellen Verhältnissen entsprochen, auf die wir angewiesen sind.

Im Falle zweier Bestandteile, wo der Maximalwert der möglichen Freiheitsgrade drei ist, bleibt neben Druck und Temperatur noch eine Veränderliche als unabhängig zur Verfügung; wir wählen als solche meist die Konzentration eines der Bestandteile, und haben als abhängig Veränderliche die Konzentration des anderen Bestandteiles. Dies ist keine notwendige Wahl; wir könnten ebensogut als unabhängig Veränderliche das Verhältnis beider Bestandteile, und als abhängige die Gesamtkonzentration wählen. Doch wird jene erste Wahl immerhin die anschaulichsten Resultate geben.

Dass die genannten Veränderlichen in beliebiger Wahl auch für die Fälle mit weniger Freiheitsgraden dienen können, braucht kaum erwähnt zu werden.

A. Gleichgewichte mit Gasen.

4. **Zwei gasförmige Bestandteile, die nicht chemisch auf einander wirken.** Als ein Grenzfall der möglichen chemischen Gleichgewichte zweiter Ordnung in einem homogenen Gasgemisch ist der Fall aufzufassen, dass zwischen den Stoffen überhaupt kein chemischer Vorgang erfolgt. Alsdann tritt ein Gesetz ein, welches man das allgemeine Daltonsche Gesetz nennen kann, nach welchem sich in einem Gasgemisch jedes vorhandene Gas so verhält, als wäre es allein vorhanden. Die besondere Anwendung auf den Fall der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten (I, 614) wird gewöhnlich speziell das Daltonsche Gesetz genannt; indessen hat es sich bei der Aufstellung dieses Gesetzes auch schon für Dalton nur um einen besonderen Fall einer ganz allgemeinen Beziehung gehandelt, welche die Unabhängigkeit des Druckes, den jedes Gas in einem Gemische ausübt, und jeder anderen, vom Drucke abhängigen Grösse gegenüber dem Vorhandensein und der Konzentration etwa vorhandener Gase zum Inhalte hat, und sich in der Zuschreibung eines Partial- oder Teildruckes für jeden Gemengbestandteil, proportional seiner Konzentration, ausspricht.

Von diesem Gesetz wird bei der Lehre vom chemischen Gleichgewicht zwischen Gasen beständig Gebrauch gemacht; auf ihm beruht

die Möglichkeit, beispielsweise aus der Dichte des teilweise dissociierten Stickstoffhyperoxyds seine Zusammensetzung zu berechnen.

Einer Prüfung ist dies Gesetz gelegentlich seiner Anwendungen vielfach unterzogen worden. Seit Humboldt und Gay-Lussacs Analysen der atmosphärischen Luft hat man immer wieder die Gewichts- und die Volumzusammensetzung derselben mit Hülfe der spezifischen Gewichte der Einzelgase aufeinander bezogen und aus der dabei erzielten Übereinstimmung geht umgekehrt die Richtigkeit der Voraussetzung dieser Rechnungsweise, eben das Daltonsche Gesetz der Teildrucke, hervor. Auf der Überzeugung von der Richtigkeit dieser Voraussetzung beruhte denn auch in unseren Tagen einigermassen die Entdeckung des Argons durch Lord Rayleigh und Ramsay. Die genaueste Bestätigung des Gesetzes liegt indessen wohl in den Wägungen des Knallgases durch Morley[1]), aus denen das Volumverhältnis beider Gase zu 1:2·00269 folgt, während die unmittelbaren Messungen von Scott 1:2·00245 ergeben hatten.

Daraus folgt alsbald, welche Gesetze wir in dem Falle finden werden, dass zwei gasförmige Stoffe, die aufeinander nicht reagieren, vermischt sind: jeder dieser Stoffe wird sich verhalten, als sei der andere nicht vorhanden. Wenn also sich eines der Gase, oder beide, im Dissociationszustande befinden, so wird dieser Zustand ausschliesslich von der Temperatur und dem Teildruck des entsprechenden Gases abhängen, und derselbe sein, als wäre das andere Gas nicht anwesend.

Versuche, welche diesen Satz bestätigen, liegen noch nicht vor. Es wäre nicht schwer, ihn beispielsweise am Stickstoffhyperoxyd nachzuweisen, indem man etwa zwei gleichlange Röhren mit dem Gase unter gleichen Umständen füllt, gleiche Lichtmengen durchschickt und die Färbung kalorimetrisch vergleicht. Ist Gleichheit vorhanden, so darf sie nicht gestört werden, wenn man irgend ein fremdes Gas, etwa Stickstoff, in beliebigen Mengen in die eine Röhre pumpt[2]).

Neben dem Massenwirkungsgesetz, nach welchem die wirksame Menge eines Gases proportional der Konzentration ist, bildet das

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 434. 1896.

[2]) Man könnte dem Versuch eine besonders interessante Form dadurch geben, dass man die Röhren aufrecht stellt, und durch Einpumpen das fremde Gas auf das Stickstoffhyperoxyd unter möglichster Vermeidung einer Mischung schichtet. Dann muss zunächst die Menge des schwach gefärbten N^2O^4 auf Kosten des stark gefärbten NO^2 zunehmen, weil der Druck auf dem dissociierten Gemisch zugenommen hat, und diese Röhre muss heller erscheinen, als die unverändert gebliebene. In dem Masse, als dann die Gase ineinander diffundieren, und der Teildruck des Stickstoffhyperoxyds sich dem früheren Druckwert nähert, muss dann die Farbe beider Röhren sich wieder der Gleichheit nähern.

Daltonsche Gesetz über die Unabhängigkeit der Einzelzustände von der Anwesenheit fremder Gase die Grundlagen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, ebenso wie die der Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten. Allgemein lässt sich das Daltonsche Gesetz auch dahin aussprechen, dass mit Hülfe der Teildrucke sich die Energie und Entropie eines Gasgemisches als die Summe der Energien und Entropien der Bestandteile ausdrücken lässt.

5. **Arbeitsleistung bei der Diffusion zweier Gase.** Eine Folge des Daltonschen Gesetzes ist die Thatsache, dass sich durch die isotherme Vermischung zweier Gase Arbeit gewinnen lässt. Der Vorgang, auf den zuerst Lord Rayleigh hingewiesen hat[1]), sieht einigermassen auffällig aus, da hierbei scheinbar gar nichts geschieht, indem während des ganzen Verlaufes weder der Druck noch die Temperatur eine Änderung erleidet. Dass aber der Zustand eines Gasgemenges von dem der getrennten Gase bei gleichem Druck und Gesamtvolum verschieden ist, geht daraus hervor, dass zwar der erste Zustand freiwillig aus dem zweiten hervorgeht, nie aber der zweite aus dem ersten.

Der Betrag der hier auftretenden Arbeit lässt sich berechnen, wenn man mit Hülfe halbdurchlässiger Scheidewände den Vermischungsvorgang umkehrbar gestaltet. In einem Cylinder seien die beiden Gase getrennt unter dem gleichen Druck p untergebracht. Darin bewegen sich die beiden Stempel a und b, von denen a für das Gas A und b für B durchlässig ist, während jedesmal das andere Gas zurückgehalten wird. Lässt man nun die Diffusion vor sich gehen, indem man die Stempel in jedem Augenblicke gerade den vom Gase ausgeübten Druck überwinden lässt, so erfährt a nur den Druck des Gases B, und b nur den von A; beide Stempel bewegen sich in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung, bis sie die Enden der Cylinder erreicht haben.

A a b B

Fig. 51.

Ist p der gemeinsame Anfangsdruck, p_a und p_b die Enddrucke, v das gemeinsame Endvolum und v_a, v_b die anfänglichen Volume der beiden Gase A und B, so ist die von A bei der Diffusion geleistete Arbeit gleich $p v_a \ln \frac{p}{p_a}$ und die von B gleich $p v_b \ln \frac{p}{p_b}$, in Summe somit gleich $p\left(v_a \ln \frac{p}{p_a} + v_b \ln \frac{p}{p_b}\right)$. Im einfachsten Falle, wenn wir die

[1]) Phil. Mag. 49, 311. 1875.

beiden Volume gleich nehmen, ist $p = 2p_a = 2p_b$, und die Arbeit wird, da $v_a + v_b = v$ ist, gleich $pv \ln 2$.

Es ist zu beachten, dass dieser Betrag von der Natur der Gase unabhängig ist; er wird also auch bei Gasen von derselben Dichte, wie Stickstoff und Kohlenoxyd, denselben Wert haben. Sind aber beide Gase chemisch gleich, so ist die Arbeit gleich Null. Dieser Gegensatz hat gelegentlich Erörterungen hervorgerufen[1]); namentlich ist vom Standpunkte der kinetischen Hypothese schwer zu begreifen, wie jene beiden Gase gleicher Dichte, deren Molekeln gleiche Masse und somit gleiche Geschwindigkeit haben, bei diesem rein mechanischen Vorgange sich verschieden verhalten sollen. Prüft man die obenstehende Entwicklung, so klärt sich die Frage dahin auf, dass die Arbeit in allen Fällen wird gewonnen werden können, wo chemische Verschiedenheiten der Gase vorhanden sind. Denn man kann sich allgemein für jedes Gas eine halbdurchlässige Scheidewand aus einer sehr dünnen Schicht eines Stoffes hergestellt denken, welcher das fragliche Gas absorbieren und auch abgeben kann. Die Bedingung, auf dem angegebenen Wege Arbeit zu gewinnen, ist also die, dass die beiden Gase verschiedene Eigenschaften haben. Liegen solche vor, so kann man damit umgekehrt aus einem Gemenge diese Bestandteile absondern, d. h. man kann getrennte Anteile von verschiedener Zusammensetzung aus dem Anfangsstoffe gewinnen, und das ist (S. 478) die Definition für das Vorhandensein mehrerer Bestandteile.

6. **Homogenes Gleichgewicht bei Gasen.** Das Vorhandensein einer einzigen Phase bei zwei Bestandteilen bedingt drei Freiheitsgrade. Man wird also die Temperatur, den Druck und die Konzentration eines Bestandteils innerhalb gewisser Grenzen frei wählen können, und dadurch wird die Konzentration des anderen Bestandteils bestimmt sein.

Den wichtigsten Fall haben wir hier wie früher bei den Gasen oder Dämpfen; auch haben geschichtlich die hier auftretenden chemischen Gleichgewichte zuerst die Forschung angeregt (S. 81), wenn auch die Anfänge gesetzmässiger Formulierung einfacheren Verhältnissen vorbehalten blieben.

Die allgemeine chemische Formel für die möglichen Umwandlungen hat hier die Gestalt

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 \rightleftarrows n B,$$

wo A_1 und A_2 die beiden Bestandteile sind, und B das durch ihre Wechselwirkung entstehende Produkt.

---

[1]) Vergl. Wiedeburg, Wied. Ann. 53, 684. 1897.

31*

Die Gesetze, welchen ein solches Gleichgewicht unterliegt, ergeben sich vollkommen entsprechend dem einfacheren des Gleichgewichts erster Ordnung. Fragen wir zunächst nach dem isothermen Gleichgewicht, so haben wir für eine virtuelle Zustandsänderung, wenn wir mit p_1 und p_2 die Drucke der Stoffe A_1 und A_2 und mit q den des Stoffes B bezeichnen:

$$RT(m_1 d \ln p_1 + m_2 d \ln p_2 - n d \ln q) = 0$$

und daraus

$$\frac{q^n}{p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2}} = k'.$$

An diese Formel knüpfen sich dieselben Betrachtungen wie früher. Ist $n = m_1 + m_2$, so findet keine Volumänderung bei der Reaktion statt, und das Gleichgewicht ändert sich nicht, wenn man das Volum und damit den Gesamtdruck ändert. Denn es werde durch die Volumänderung der Druck auf das r-fache erhöht, so ändern sich alle Teildrucke in demselben Verhältnis; wir haben

$$\frac{r^n q^n}{r^{m_1} p_1^{m_1} \cdot r^{m_2} p_2^{m_2}} = \frac{q^n}{p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2}} r^{n - m_1 - m_2}$$

und dieser Ausdruck geht für $n = m_1 + m_2$ in den früheren über.

Ebenso ergiebt sich, dass, wenn die Gase unter Volumänderung reagieren, bei Druckvermehrung die unter Volumverminderung stattfindende Reaktion stattfindet und umgekehrt. Bei sehr kleinem und sehr grossem Druck wird daher die Reaktion das Bestreben haben, vollständig zu werden und zwar entstehen im ersten Falle die Stoffe, für welche die Summe der Molekularkoëffizienten die grössere ist, während bei sehr grossem Druck die anderen begünstigt werden. Dabei findet indessen der Unterschied statt, dass im ersten Falle der Vorgang durch die Formel bis zu sehr weiten Grenzen darstellbar bleibt, während im zweiten bald mit dem Aufhören des Gültigkeitsgebietes der Gasgesetze auch die Formel versagt.

7. **Die Konzentrationen.** Will man in der Formel die Konzentrationen a_1, a_2 und b der Stoffe A_1, A_2 und B an Stelle der Teildrucke p_1, p_2 und q haben, so bedient man sich wieder der Beziehung $c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$; man hat dann $a_1 = \frac{p_1}{RT}$, $a_2 = \frac{p_2}{RT}$, $b = \frac{q}{RT}$ und damit

$$\frac{b^n}{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}} = (RT)^{m_1 + m_2 - n} \cdot \text{const.} = k.$$

Wie früher hat die Formel des isothermen Gleichgewichts für die Konzentrationen ganz dieselbe Gestalt, wie für die Drucke. Nur der Zahlenwert der Konstanten ändert sich, indem beim Übergange auf die

Konzentrationen noch ein Faktor hinzukommt, welcher von der Temperatur und der Gaskonstanten, d. h. der gewählten Einheit der Konzentration abhängt.

8. **Dimension der Konstanten.** Zunächst ergiebt sich die Bedeutung der Konstanten k' aus der Gleichung des einfachen Falles $n = 1$, nämlich $\frac{q}{p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2}} = k'$, indem man $p_1 = p_2 = 1$ setzt; es wird dann $k' = q$. Das heisst, die Konstante k' ist gleich dem Teildruck der Verbindung, wenn die Teildrucke der Bestandteile beide gleich Eins gemacht worden sind. Doch gilt dies nur für den Fall $n = 1$; anderenfalls haben wir $\sqrt[n]{k'} = q$, und die eben gegebene Definition gilt für die n-te Wurzel aus der Konstante k'. Die Dimension von k' ist im Falle $m_1 + m_2 - n_1 = 1$ die eines reziproken Druckes; im allgemeinen Falle die einer $(n - m_1 - m_2)$-ten Potenz eines Druckes. Sie ist also im allgemeinen von der Wahl der Druckeinheit abhängig; nur im Falle $m_1 + m_2 = n$ ist dies nicht der Fall; hier findet aber auch überhaupt keine Abhängigkeit des Druckes vom Gleichgewicht statt.

Die Konstante k aus der entsprechenden Gleichgewichtsgleichung der Konzentrationen

$$\frac{b^n}{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}} = k$$

hat, wie man sieht, eine ganz analoge Definition für $n = 1$, wie für den allgemeineren Fall. Ihre Dimension ist die der $(n - m_1 - m_2)$-ten Potenz einer Konzentration.

9. **Vergleich mit dem einfacheren Falle.** Gegen die Gesetze des homogenen Gleichgewichts erster Ordnung macht sich hier der Unterschied geltend, dass bei gegebener Temperatur und gegebenem Gesamtdruck doch die Menge der einzelnen Stoffe und ihrer Verbindungen verschieden sein kann, während sie dort bestimmt war. Im einfachsten Falle, wo $m_1 = m_2 = n = 1$ ist, und wir demgemäss haben

$$\frac{q}{p_1 \cdot p_2} = \text{const} = k',$$

oder

$$q = p_1 p_2 k',$$

sieht man, dass es möglich ist, bei konstantem Gesamtdruck P für den Teildruck q der Verbindung jeden beliebigen Wert zwischen Null und einem Maximum zu erzielen, welches bei $p_1 = p_2$ liegt. Denn wir haben die Bedingung $P = p_1 + p_2 + q$, welche im Verein mit $q = k' p_1 p_2$ noch eine Freiheit lässt, vermöge deren einer der drei Drucke noch innerhalb bestimmter Grenzen auf beliebige Werte gebracht werden kann.

10. **Kleine Mengen eines Bestandteils.** Setzen wir demgemäss zu dem einen Gase wachsende Mengen des anderen, so verbindet sich ein Anteil hiervon mit dem ersten, der zunächst proportional der zugesetzten Menge ist. Die Verbindung ist keineswegs bei sehr kleinen Mengen des Zusatzes vollständig, wie gelegentlich angenommen worden ist, sondern der Betrag hängt von der Gleichgewichtskonstante und dem Druck des in grosser Menge anwesenden Gases ab.

Man sieht dies, wenn man die Gleichgewichtsgleichung differenziert. Man erhält

$$dq = k'(p_1 dp_2 + p_2 dp_1),$$

und wenn der Druck des im Überschuss vorhandenen Gases konstant gehalten wird ($dp_2 = 0$),

$$\frac{dq}{dp_1} = k' p_2.$$

Das Verhältnis zwischen der Zunahme des Druckes der Verbindung und des zugefügten Bestandteils ist also proportional sowohl der Gleichgewichtskonstante k', wie dem konstanten Drucke des überschüssigen Gases, behält daher immer einen endlichen Wert. Für die vollständige Umwandlung müsste dp_1 gegen dq verschwinden, also der Ausdruck rechts unendlich gross werden, was nicht möglich ist. Umgekehrt wird dq gegen dp_1 verschwinden, wenn p_2 sich der Null nähert, d. h. bei sehr kleinem Druck bildet das zugesetzte Gas nur verschwindend geringe Mengen der Verbindung.

Praktisch wird die eben ausgesprochene einfachste Bedingung, dass der eine Gasdruck konstant bleibt, nicht immer leicht zu erfüllen sein[1]. Hier lassen sich die Fälle konstanten Gesamtdrucks und konstanten Volums viel leichter herstellen. Für den ersten Fall haben wir, wenn P der Gesamtdruck ist,

$$q + p_1 + p_2 = P,$$

und wenn p_2 hiermit aus der Gleichgewichtsgleichung eliminiert wird,

$$q = \frac{p_1(P - p_1)}{\frac{1}{k'} + p_1}.$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass bei Vermehrung des Druckes des einen Bestandteils (der natürlich P nicht überschreiten kann) der Druck q der Verbindung erst zu- und dann abnimmt, um bei $p_1 = P$ wieder Null zu werden. Um den grössten Wert für q zu finden, hat

[1]) Am leichtesten, wenn man eine feste Phase zugegen hat, welche mit dem Gase im Gleichgewicht steht und dadurch den Druck konstant hält.

man die letzte Gleichung nach p_1 zu differenzieren und $\frac{dq}{dp_1} = 0$ zu setzen. Es ergiebt sich

$$\frac{dq}{dp_1} = \frac{P - q - 2p_1}{p_1 + \frac{1}{k'}} = \frac{p_2 - p_1}{p_1 + \frac{1}{k'}},$$

also für $\frac{dq}{dp_1} = 0$

$$p_1 = p_2.$$

Die grösste Menge des Produkts wird bei konstantem Gesamtdruck gebildet, wenn die Teildrucke beider Bestandteile gleich sind.

Um eine Anschauung zu haben, setzen wir in der Gleichung

$$q = \frac{p_1(P - p_1)}{\frac{1}{k'} + p_1}$$

$k' = 1$ und $P = 1$ und berechnen q für wechselnde p_1 als Bruchteile von P. Wir erhalten folgende Tabelle:

p_1	q	p_2
0·1	0·082	0·818
0·2	0·133	0·667
0·3	0·162	0·538
0·4	0·172	0·428
0·5	0·167	0·333
0·6	0·150	0·250
0·7	0·124	0·176
0·8	0·089	0·111
0·9	0·047	0·053

Wegen $k' = 1$ bildet sich bei den ersten Zusätzen fast ebensoviel der Verbindung $(q = 0{\cdot}082)$, als von dem zugesetzten Gase übrig bleibt

Fig. 52.

$(p_1 = 0{\cdot}1)$, während im Maximum q nicht höher als 0·172 steigen kann. Dies Maximum tritt, wie aus der oben angegebenen Formel folgt, ein für

$$p_1 = p_2 = \sqrt{\frac{1}{k'^2} + P} - \frac{1}{k'},$$

also bei $k' = 1$, $P = 1$ für

$$p_1 = p_2 = \sqrt{2} - 1 = 0{\cdot}414$$
$$q = 1 - 2 \times 0{\cdot}414 = 0{\cdot}172.$$

In der Fig. 52 (S. 487) sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt.

Lässt man die bisher festgehaltene Voraussetzung, dass $m_1 = m_2 = n = 1$ ist, fallen, so werden die Gleichungen etwas verwickelter. Sie sollen hier nicht erörtert werden, da sie nichts wesentlich Neues bieten, nur mag noch aufmerksam gemacht werden, dass für $m_1 = m_2 = 1$, oder allgemeiner für $m_1 = m_2$ die Formeln für die beiden Bestandteile symmetrisch bleiben, so dass deren Teildrucke p_1 und p_2 miteinander vertauscht werden können, ohne das Resultat zu ändern. Für $m_1 \gtrless m_2$ hört diese Symmetrie auf, und aus der Form der Gleichung lässt sich ersehen, dass dasjenige Gas, dessen Molekularkoëffizient der grössere ist, auch durch seinen Teildruck den grösseren Einfluss auf die Menge des Produkts ausübt. Denn das Differential der Gleichgewichtsgleichung ist

$$m_1 p_1^{m_1-1} . dp_1 + m_2 p_2^{m_2-1} . dp_2 = k'n . q^{n-1} dq.$$

11. **Konstantes Volum.** Der Fall, dass das Gesamtvolum konstant bleibt, wird am bequemsten in der Form der Gleichgewichtsgleichung behandelt, welche sich auf die Konzentrationen der beteiligten Stoffe bezieht. Wir betrachten zunächst wieder den einfachsten Fall $m_1 = m_2 = n = 1$, und haben

$$c = k . ab,$$

sowie

$$dc = k(adb + bda).$$

Nun muss, wenn wir zu dem im Gleichgewicht befindlichen Gemenge etwas vom Bestandteil a hinzufügen, die gebildete Menge der Verbindung c gleich der verschwundenen Menge von b sein, also bei konstantem Volum auch die Veränderung der beiden Konzentrationen gleich mit umgekehrten Zeichen:

$$dc = -db.$$

Damit folgt

$$\frac{dc}{da} = \frac{b}{\frac{1}{k} + a}.$$

Die Konzentration der Verbindung nimmt also für gleichen Zusatz von a um so mehr zu, je grösser die Konzentration des anderen Bestandteils b, und je kleiner die bereits vorhandene Konzentration a des zugefügten Bestandteils ist. Ein Maximum ist nicht vorhanden, denn da rechts lauter positive Werte stehen, müssen c und a immer gleichzeitig zu- und abnehmen.

12. **Beispiele.** Fälle homogenen Gleichgewichts zweiter Ordnung sind früher als Dissociationserscheinungen beobachtet und studiert worden. Im ersten Bande dieses Werkes (S. 194 ff.) sind die Verhandlungen geschildert worden, welche wegen der „abnormen Dampfdichten" in der Wissenschaft geführt worden sind. Diese Fälle, wie die Ammoniumverbindungen, Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid, Chloralhydrat u. a. betrafen ausschliesslich Erscheinungen dieser Klasse; nur hat es sich damals nicht sowohl darum gehandelt, die quantitativen Gesetze der hier auftretenden Gleichgewichte zu ermitteln, als vielmehr das thatsächliche Vorhandensein der angenommenen Zersetzungsprodukte im gleichförmigen Gasgemisch nachzuweisen.

Ein gutes Beispiel für das homogene Gleichgewicht zweiter Ordnung in einem Gasgemisch habe ich in der Litteratur nicht ausfindig machen können.

Allerdings ist ein Beispiel für den Fall, dass zwei Gase sich zu gleichen Volumen unter Verminderung des Gesamtvolumens auf die Hälfte verbinden, bereits zu einer Zeit beobachtet worden, wo derartige Vorgänge kaum studiert, und die Gesetze des chemischen Gleichgewichts fast unbekannt waren. Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf Methyläther wurde Friedel auf die Thatsache aufmerksam, dass sich Methyläther und Chlorwasserstoff zu einer „molekularen" Verbindung vereinigen, welche im Gaszustande zwar teilweise, aber keineswegs vollständig dissociiert ist. Wegen der damals (1875) mit grosser Lebhaftigkeit geführten Diskussion über konstante Valenz und die angenommenen Unterschiede zwischen „atomistischen" und „molekularen" Verbindungen untersuchte Friedel[1]) den Fall näher und stellte dabei einige für die allgemeine Lehre vom chemischen Gleichgewicht bedeutungsvolle Thatsachen und Gesichtspunkte fest.

Die Verbindung liess sich durch Abkühlen unter 0° als eine rauchende Flüssigkeit erhalten, die aber keine bestimmte Zusammensetzung zeigte, da sie im Stande ist, Überschüsse der beiden Bestandteile aufzulösen. Dass die Zusammensetzung der Verbindung der Formel $(CH^3)^2O.HCl$ entspricht, schloss indessen Friedel sehr bemerkenswerter Weise aus dem Umstande, dass die Kurve, welche die Volumverminderung beim Vermischen der beiden Gase darstellt, für das Verhältnis gleicher Volume ein Minimum zeigt, und sich symmetrisch zu beiden Seiten fortsetzt, derart, dass gleiche Überschüsse des einen oder anderen Bestandteils gleichen Einfluss auf die Volumverminderung, und also auf

[1]) Bull. Soc. chim. 24, 160 u. 241. 1875.

die Bildung der Verbindung haben. Eine derartige Schlussweis einfach sie uns jetzt erscheint, zeugt von einer für den damalige stand des Wissens sehr bemerkenswerten Klarheit der Anschauu

In der That ergiebt die Theorie für diesen Fall die Gleichu

$$p_1 \cdot p_2 / q = f(t),$$

wo p_1 und p_2 sich auf Chlorwasserstoff und Methyläther, q auf Verbindung bezieht, dass die Grösse q symmetrisch in Bezug a und p_2 ist.

Ebenso ergiebt sich aus der Formel, dass die allgemeine Ve derung des Druckes die Menge der Verbindung verringern muss, ja schon aus dem Umstande folgt, dass sie unter Volumverminde bez. Druckverminderung entsteht. Auch dies fand sich durch den such bestätigt.

Auf diese qualitative Übereinstimmung beschränkt sich ind die Bestätigung der Theorie durch die Versuche Friedels. Schon Ergebnis, dass bei annähernd konstantem Gesamtdruck sich für gl Volume der beiden Bestandteile ein relatives Minimum der Vo verminderung ergiebt, ist im Widerspruche mit der Theorie, w vielmehr an dieser Stelle ein Maximum verlangt. Setzt man nä den Gesamtdruck $P = p_1 + p_2 + q$ konstant, so erhält die Gleichgewi gleichung die Gestalt

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{P_1 - p_1 - p_2} = k',$$

oder

$$p_1 = k' \frac{P - p_2}{k' + p_2},$$

wonach sich für verschiedene p_2 die Werte von p_1 und $q = P - p_1$ berechnen lassen. Setzen wir $P = 1$ (1 Atmosphäre) und $k' = 4$, ungefähr den Ergebnissen von Friedel für gleiche Volume entsp so erhalten wir folgende Tabelle:

p_1	p_2	q
0·100	0·878	0·022
0·200	0·762	0·038
0·300	0·651	0·049
0·400	0·545	0·055
0·444	0·500	0·056
0·500	0·444	0·056
0·545	0·400	0·055
0·651	0·300	0·049
0·762	0·200	0·038
0·878	0·100	0·022

/ergleich mit Friedels Ergebnissen zeigt, dass bedeutende
gen stattfinden. Am besten übersieht man diese, wenn man
von ihm gegebenen Kurve, welche die Volumverminderung
on des Mengenverhältnisses darstellt, die theoretische Kurve
t, wie das in Fig. 53 geschehen ist.

Fig. 53.

ır die Unterschiede rühren, lässt sich nur vermuten. Bei der
ıg der einzelnen Versuche Friedels ergiebt sich ein ziemlich
ıd unregelmässiges Schwanken der „Konstanten", so dass es
ıfalls um ziemlich bedeutende Versuchsfehler handelt. Daher
Wiederholung der Messungen, zumal bei niedrigeren Tem-
wo die Bildung der Verbindung beträchtlicher ist, einiges
haben, insbesondere um zu entscheiden, ob die auffallende
ng der Verbindung bei kleinen Überschüssen von Chlorwasser-
Methyläther in Wirklichkeit besteht. Dabei wären die Ver-
ı auf die entsprechende Bromwasserstoffverbindung auszudehnen.
ein zweites, mehrfach studiertes Beispiel hat keine befrie-
Ergebnisse geliefert. Es sind dies die Messungen mit Amylen-
id, dem klassischen Beispiel dieser Art Dissociation, welche
e[1]) bei 1, 0·33 und 0·20 Atmosphären angestellt hat. Die Durch-
rte seiner Beobachtungen sind nachstehend zusammengestellt.

1 Atm.		0·33 Atm.		0·20 Atm.	
Dichte	Zersetzung	Dichte	Zersetzung	Dichte	Zersetzung
—	—	4·75	0·18	4·98	0·10
5·4	0	—	—	—	—
5·4	0	—	—	4·7	0·21
5·3	0	—	—	—	—
5·1	0·05	—	—	4·1	0·43
4·27	0·37	3·4	0·70	3·1	0·82
3·67	0·60	—	—	3·1	0·82
3·07	0·83	2·8	0·93	—	—

npt. rend. 112, 855. 1891.

Versucht man diese Zahlen im Sinne des Gleichgewichtsgesetzes zu berechnen, so ergiebt sich für die Konstante bei 180°

1 Atm.	0·33 Atm.	0·20 Atm.
7·7	2·3	2·1

Die Zahlen stimmen so schlecht, dass sie das erwartete Gesetz eher widerlegen, als es bestätigen. Die Ursache liegt vermutlich in der Ungenauigkeit der Beobachtungen, die auch bei dem Vergleich der Ergebnisse unter gleichen Umständen angestellter Versuche zu Tage tritt. Es handelt sich hier teilweise um Abweichungen der wirklichen Dichte von der theoretischen, die in der unvollständigen Geltung der Gasgesetze ihren Grund haben, teilweise um langsame Änderungen, die der Dampf bei der höheren Temperatur erfährt, und von denen noch nicht feststeht, ob es sich um eine langsame Einstellung des Gleichgewichts, oder um eine Nebenreaktion handelt[1]).

Aus diesen Versuchen geht somit nicht viel mehr hervor, als dass thatsächlich die Zersetzung mit abnehmendem Druck zunimmt. Die genauere Prüfung des obwaltenden Gesetzes ist eine Aufgabe, die noch der Lösung harrt.

13. **Der Temperatureinfluss.** Bei entsprechender Erweiterung der Betrachtungen von S. 312 gewinnen wir aus $\frac{dT}{T} = \frac{dQ}{Q}$ die Formel:

$$\frac{dT}{T} = \frac{RT(n\,d\ln q - m_1\,d\ln p_1 - m_2\,d\ln p_2)}{Q},$$

oder

$$\frac{d\ln \frac{q^n}{p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2}}}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

wo Q wieder die bei dem Übergange $m_1A_1 + m_2A_2 = nB$ aufgenommene Wärmemenge oder die Wärmetönung für den Vorgang $nB = m_1A_1 + m_2A_2$ bedeutet.

Auch hier können wir die Drucke durch die Konzentrationen ersetzen, indem wir haben

$$k = \frac{b^n}{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}} = \frac{q^n}{p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2}} (RT)^{m_1 + m_2 - n},$$

woraus durch Logarithmieren und Differenzieren folgt:

---

[1]) Schon bei den älteren Versuchen von Wurtz, Compt. rend. **60**, 729. 1865 finden sich Andeutungen solcher zeitlicher Vorgänge, und Lemoine teilt Versuche mit, die eine mit der Zeit abnehmende Dichte ergaben, ohne indessen genauer auf die Analyse der Erscheinung einzugehen.

$$\frac{d \ln \frac{b^n}{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}}}{dT} = \frac{Q - (n - m_1 - m_2) RT}{RT^2}.$$

Wiederum hat $(n - m_1 - m_2) RT$ die Bedeutung des Korrektionsgliedes an der Wärmetönung Q bei konstantem Druck, durch dessen Abzug sich die Wärmetönung bei konstantem Volum q ergiebt. Demgemäss und wegen $\frac{b^n}{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}} = k$ reduziert sich die Gleichung auf die frühere Form

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

und man übersieht schon jetzt, dass auch die verwickelteren Fälle bei entsprechender Definition der Gleichgewichtskonstante k unter dieselbe Formel fallen. Diese ist, wie van't Hoff auch betont hat, ganz allgemein, und in der vorliegenden Gestalt nur von der Gültigkeit der Gasgesetze abhängig. Somit gelten die S. 313 angestellten allgemeinen Betrachtungen auch für diesen Fall.

14. **Experimentelle Prüfung.** Auch hier gilt die Bemerkung, dass eine Bewährung der Formel am Versuch gerade im einfachsten Falle noch nicht vorliegt. Ähnlich wie früher Wurtz untersuchte G. Lemoine[1]) auch den Einfluss der Temperatur auf die Dampfdichte des Amylenbromhydrids und fand folgende Zahlen, welche bereits ausgeglichene Mittelwerte sind.

Temp.	Dichte bei 1 Atm.	Dichte bei 0·1 Atm.	Zersetzungsgrad bei 1 Atm.	Zersetzungsgrad bei 0·1 Atm.
100°	—	5·0	—	0·05
150	5·2	4·6	0·00	0·14
175	5·0	4·1	0·05	0·28
185	4·1	3·4	0·28	0·54
200	3·5	3·1	0·50	0·69
225	3·0	2·8?	0·75	0·87?
300	2·6	2·6	1·00	1·00

Der Zusammenhang der Dichte mit der Temperatur ist in Fig. 54 (S. 494) nach einer Zeichnung des Autors wiedergegeben. Versucht man die in den beiden letzten Reihen der Tabelle verzeichneten Zersetzungsgrade durch eine gleichförmige Kurve darzustellen, so erweist sich dies als unausführbar, zum Zeichen, dass die störenden Ursachen (S. 492) die Genauigkeit der Werte in sehr erheblichem Masse beeinträchtigt haben.

[1]) Compt. rend. 112, 855. 1891.

Versucht man die Bildungswärme des Amylenbromids aus den Werten für den Zersetzungsgrad y zu berechnen, so hat man die Drucke

Fig. 54.

$q = (1 - y)P$ und $p_1 = p_2 = yP$ zu setzen. Man erhält dann aus $d \ln k'/dT = Q/RT^2$ bei der Integration die (für konstant angesehene) Reaktionswärme Q entsprechend S. 315 nach der Formel

$$Q = \frac{R(\ln k_1' - \ln k_2')}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der Rechnung für die Drucke von 1 und 0·1 Atmosphären.

Temp.	$\frac{1}{T}$	k_1	$k_{0.1}$	$\ln k_1'$	$\ln k'_{0.1}$	Q_1	$Q_{0.1}$
150°	0·002364	—	440	—	6·09	—	— 236 K
175	0·002232	—	92	—	4·52	—	— 722 „
185	0·002183	9·2	15·7	2·22	2·73		
200	0·002114	2·0	6·5	0·69	1·87	— 443 K	— 256 „
225	0·002008	0·44	1·72	— 0·82	0·54	— 285 „	— 251 „

Für die Zerlegung des Amylenbromhydrids in Amylen und Bromwasserstoff hat Berthelot (II, 1, 388) durch direkte thermochemische Versuche — 132 K für die gasförmigen Bestandteile gefunden. Die berechneten Zahlen sind zwei- bis fünfmal grösser und schwanken auch von Fall zu Fall in hohem Masse. Man sieht hieraus, dass diese klassische Reaktion noch ein sehr eingehendes Studium verlangt, bevor sie als aufgeklärt angesehen werden darf.

15. **Jodwasserstoff.** Die Verbindung des Jods und Wasserstoffs erfolgt gemäss der Molekulargleichung $J^2 + H^2 = 2HJ$ und ihr entspricht daher die Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{q^2}{p_1 \cdot p_2} = k.$$

Da $m_1 = m_2 = 1$ und $n = 2$ ist, so ist $m_1 + m_2 = n$, d. h. der rgang erfolgt ohne Volumänderung und das Gleichgewicht muss da-r nach dem vielfach ausgesprochenen Satze vom Druck unabhängig in. Da bei Temperaturen unterhalb der Rotglut sich messbare Gleich-wichtszustände einstellen, indem sowohl Jodwasserstoff in die beiden lemente teilweise zerfällt, wie auch diese sich zu Jodwasserstoff unter ichen Umständen verbinden, so hat die Reaktion wiederholt die Auf-erksamkeit erregt und ist sehr eingehend bearbeitet worden.

Die ersten Versuche über den Gegenstand rühren von Hautefeuille[1]) r; sie ergaben teils richtige, teils falsche Resultate. So glaubte er ne Zunahme des Zersetzungsgrades mit dem Druck zu finden: von)26 bei 76 cm bis 0·064 bei 195 cm bei der Temperatur des sieden-n Schwefels. Hier handelt es sich um den Umstand, dass die Reak-n bei geringerem Drucke langsamer vor sich geht, und die Messungen sgeführt worden sind, bevor das Gleichgewicht erreicht war. Aus mselben Grunde ist seine Angabe eines sehr grossen Temperaturein-sses: 0·026 bei 440° bis 0·34 bei 700° irrtümlich.

Durch die Gegenwart von Platinschwamm wird, wie schon Coren-nder 1851 fand, die Reaktion sehr beschleunigt. Die Annahme autefeuilles, dass das Gleichgewicht dadurch auch im Sinne einer ärkeren Zersetzung verschoben wird, ist auf die gleiche Verwechselung rückzuführen, wie sich aus den Versuchen von Lemoine (S. 497) er-ebt. Doch machte Hautefeuille mit Hülfe dieses Beschleunigers wahr-heinlich, dass der Vorgang zu einem wirklichen Gleichgewicht führt, iter gleichen Umständen, indem sowohl ein Gemisch von Joddampf us Wasserstoff sich zum Teil verband, wie auch Jodwasserstoffgas in ine Bestandteile zerfiel. Das mit Hülfe von Platinschwamm beobachtete leichgewicht verschob sich nur wenig mit der Temperatur; der zer-tzte Anteil betrug:

Zersetzung des Jodwasserstoffs.

Temp.	Zersetzung
700°	0·222
440	0·195
254	0·187
195	0·175
175	0·105

Unterhalb 175° scheidet sich festes Jod ab; daher erscheint schon letzte Zahl zweifelhaft.

[1]) Compt. rend. 64, 608. 1867.

Ferner stellte Hautefeuille fest, dass das Gleichgewicht von dem Mengenverhältnis zwischen Jod und Wasserstoff abhängig ist. Es wurden verschiedene Jodmengen mit gleichen Wasserstoffmengen auf 440° erhitzt, und beobachtet, dass um so mehr Wasserstoff mit dem Jod in Verbindung trat, je grösser die Jodmenge war. Von einer Wiedergabe der Tabelle kann abgesehen werden, da nicht festgestellt wurde, ob die beobachteten Zustände wirkliche Gleichgewichte waren; zudem waren Nebenreaktionen mit der Glassubstanz eingetreten. Interessant ist, wie sich Hautefeuille das Zustandekommen des Gleichgewichts denkt. „Dies Gleichgewicht, das sich nur langsam einstellt, führt zu der Annahme, dass es das Ergebnis von aufeinanderfolgenden Verbindungen und Zerlegungen ist, welche durch Schwankungen der Temperatur verursacht werden, welche, um sich in grösserer Anzahl zu wiederholen, eine erhebliche Zeit erfordern. Der Überzug von Jodnatrium in der Röhre, sowie die Spuren von Wasserdampf und Schwefelwasserstoff, die sich dem Jod und dem Wasserstoff beimischen, tragen zu dem schliesslichen Ergebnis, der Bildung des Jodwasserstoffs, gleichfalls bei."

Es scheint dieser Darlegung die Vorstellung zu Grunde zu liegen, als könnte in einem ganz reinen Jod-Wasserstoffgemenge bei ganz konstanter Temperatur eine Reaktion überhaupt nicht eintreten.

16. **Versuche von Lemoine.** Zehn Jahre später wurde dieselbe Frage in viel eingehenderer Weise durch Lemoine[1]) behandelt, welcher aus der Untersuchung dieses Falles als eines theoretisch besonders einfachen weitgehende Aufschlüsse über die Theorie der chemischen Verwandtschaft erwartete. Diese Hoffnung wurde teilweise erfüllt.

Zunächst stellte Lemoine fest, dass es sich hier in der That um ein wirkliches chemisches Gleichgewicht handelt, indem er den Fortschritt der Reaktion von beiden Seiten bis zum Eintritt des Gleichgewichts verfolgte und nachwies, dass dies von der ursprünglichen Anordnung der Stoffe unabhängig ist. Bei dieser Gelegenheit machte sich der ausserordentlich grosse Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wieder geltend. „Bei 440° ist das Gleichgewicht nach einer Stunde beinahe erreicht; bei 350° muss man mit Tagen rechnen, um dazu zu gelangen und bei 260° mit Monaten." Lemoine versäumt indessen nicht, darauf hinzuweisen, dass diese Veränderlichkeit eine ganz allgemeine Erscheinung ist, indem er die ganz entsprechenden Verhältnisse der Esterbildung (S. 77) zum Vergleich heranzieht.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) **12**, 145. 1877.

Neben der Temperatur erweist sich der Druck als von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit; doch wurden aus den Beobachtungen keine Gesetzmässigkeiten für diesen Einfluss abgeleitet.

Bezüglich des Einflusses, den der Druck auf das Gleichgewicht hat, kam Lemoine zu dem Schlusse, dass auch mit Rücksicht auf alle möglichen Fehlerquellen ein solcher Einfluss vorhanden ist. Sein Betrag sei zwar nicht bedeutend, aber die beobachteten Unterschiede seien reell. Die Veränderlichkeit fand er in dem Sinne, dass mit abnehmendem Druck die Zersetzung etwas zunimmt. Seine Zahlen sind für 440°:

Druck	Zersetzung
4·5 Atm.	0·24
2·3	0·255, 0·22?
1·0	0·26
0·5	0·25?
0·2	0·29

Die mit einem ? bezeichneten Werte betrachtete Lemoine als zweifelhaft. Wie man sieht, macht die gegebene Reihe keineswegs den Eindruck, dass die Veränderlichkeit der Grenze mit dem Drucke sicher erwiesen wäre, und man darf wohl annehmen, dass die damals allgemein verbreitete Annahme, dass bei sehr kleinen Drucken alle chemischen Verbindungen in ihre Bestandteile zerfallen müssten, welche Annahme eine unzulässige Verallgemeinerung der Beobachtungen bei den Dissociationserscheinungen war, die Deutung der Versuchsergebnisse beeinflusst hat.

Für den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht wurde beobachtet, dass der Anteil unverbundener Gase mit steigender Temperatur zunimmt. Er beträgt bei 440° 0·25 bis 0·26, bei 350° dagegen nur 0·186.

Der Einfluss des Mengenverhältnisses beider Bestandteile macht sich sehr viel deutlicher geltend, als der des Druckes, und Lemoine hat allgemein nachgewiesen, dass die Vermehrung eines der Bestandteile in dem gegebenen Raume immer die Folge hat, dass die Menge der Verbindung zunimmt. Ein gesetzmässiger Ausdruck, welcher diese Mengen miteinander in Beziehung setzt, wurde nicht aufgestellt, sondern Lemoine begnügte sich, die Verhältnisse durch eine Kurve darzustellen. Doch betonte er als eine sehr merkwürdige Folgerung aus dem Gang dieser Kurve, dass unter keinen Umständen die Verbindung vollständig ist, so dass der eine Bestandteil verschwindet. Auch liegt keine Tendenz vor, dass etwa sehr kleine *Mengen Jod, die* man zu einer gegebenen Menge

Wasserstoff setzt, sich praktisch vollständig mit dem Wasserstoff verbinden, ebensowenig, wie die Kurve erwarten lässt, dass bei unbegrenzter Vermehrung des Wasserstoffs in einem Jodwasserstoff enthaltendem Gefässe dies letztere gegen Zersetzung geschützt wäre; vielmehr würden auch dann noch 10 bis 12 Prozent zerfallen. „Dieser Fortbestand der Dissociation trotz der Massenwirkung bildet ein sehr merkwürdiges Kennzeichen dieser Erscheinung.“

Sehr wichtig sind endlich die Bemerkungen Lemoines über die Einwirkung poröser Körper, wenn er auch in deren Deutung nicht ganz das Richtige traf. Während Hautefeuille noch angenommen hatte, dass die Zersetzlichkeit des Jodwasserstoffs durch Platinschwamm sehr erhöht würde, stellte Lemoine fest, dass die von ihm ermittelten Grenzen nahezu mit denen zusammenfielen, welche Hautefeuille unter der Einwirkung des Platinschwammes beobachtet hatte. Er sprach daher aus, dass der wesentlichste Unterschied, der durch die Gegenwart des Platinschwammes bewirkt wird, darin liegt, dass sich der Gleichgewichtszustand sehr schnell herstellt, der ohne dessen Hilfe sich nur langsam eingestellt hätte, während die thatsächliche Grenze dieselbe ist. Indessen glaubte er doch einen kleinen Unterschied in solchem Sinne annehmen zu dürfen, dass die Grenze bei Anwesenheit von Platinschwamm so verschoben erscheint, als wäre der Druck grösser, als er thatsächlich ist. Er nahm deshalb an, dass der Platinschwamm die Gase verdichtet, und dass die grosse Reaktionsbeschleunigung auf die grössere Geschwindigkeit in den verdichteten Gasen zurückzuführen sei; auch an der kleinen Verschiebung des Gleichgewichts sei diese Druckwirkung erkennbar.

Wir werden diese Auffassung, insbesondere die letzte, nicht als richtig anerkennen können. Die Prämisse zugegeben, dass auf der Oberfläche des Platins ein grösserer Druck herrsche, wird man doch nur für das dort befindliche Gas die entsprechende Gleichgewichtsverschiebung (wenn eine solche vorhanden ist) beanspruchen können; das Gas im freien Raume kann aber keinen anderen Gleichgewichtszustand haben, als seinem reellen Drucke entspricht. Denn denkt man sich dies Gas plötzlich durch einen Hahn vom Platinschwamm abgeschlossen, so müsste es den Zustand aufsuchen, der ihm ohne Platinschwamm zukommt, d. h. es müsste eine Reaktion eintreten, ohne dass ein entsprechender Energieaufwand geleistet worden wäre. Ein solcher Fall liesse sich aber immer zu einem Automobile zweiter Art ausnutzen, womit seine Unmöglichkeit bewiesen wird.

Trotz der mannigfaltigen Förderung der Frage durch die eben berichtete Arbeit waren die berührten Probleme noch keineswegs ge-

fest. Bei der zu jener Zeit beginnenden Entwickelung der Lehre vom chemischen Gleichgewicht konnte der Widerspruch zwischen dem von Lemoine behaupteten Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht und der von der Theorie geforderten Einflusslosigkeit nicht lange verborgen bleiben; ebenso ergab die Theorie ganz bestimmte Formeln für die Massenwirkung, die gleichfalls zu prüfen waren. Indessen dauerte es doch lange genug, bis diese bestimmte Reaktion wieder der Gegenstand einer experimentellen Untersuchung wurde, und auch dann hat es nicht geringe Mühe gekostet, bis endlich einfache und klare Ergebnisse erhalten wurden.

17. **Versuche von Bodenstein.** Im Jahre 1894 wurde der Gegenstand auf Veranlassung V. Meyers durch M. Bodenstein[1]) wieder bearbeitet. Die Resultate dieser ersten Arbeit standen indessen mit den Forderungen der Theorie bezüglich der Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck in so starkem Widerspruch, dass M. Bodenstein später[2]) die Arbeit wiederholte. Er fand schliesslich in der schon von Hautefeuille beobachteten Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Glas der Gefässe, in denen die Erhitzung vorgenommen worden war, die Ursache der Abweichungen, und eine mit Rücksicht auf diese Fehlerquelle durchgeführte Versuchsreihe ergab Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie, sowohl was den Einfluss des Gesamtdruckes, wie den der Mengenverhältnisse anlangt. Als Beispiel sei die nachstehende Tabelle gegeben. Die Zahlen bedeuten ccm reduziertes Gasvolum, die in den untersuchten Kugeln nach Beendigung des Versuches vorhanden waren. Die Drucke schwanken ungefähr zwischen 0·3 und 1 Atmosphäre; sie sind in der Abhandlung nicht angegeben. Als Ausgangsmaterial diente reiner Jodwasserstoff, die Temperatur war die des siedenden Quecksilbers.

Jod = Wasserstoff	Jodwasserstoff	Zersetzung
0·93	7·86	0·1914
0·83	6·84	0·1953
1·03	8·38	0·1968
1·01	8·32	0·1956
0·62	5·24	0·1910
0·36	2·98	0·1940

Die „Zersetzung" stellt den Quotienten $\frac{\text{freies Jod}}{{}^1/_2\,\text{Jodwasserstoff} + \text{freies Jod}}$ d. h. das Volumverhältnis des zersetzten Jodwasserstoffs zur ursprünglichen Menge dar.

[1]) Zeitschr. f. ph. Chem. *13, 56. 1894.* [2]) Zeitschr. f. ph. Chem. 22, 1. 1897.

Was das Gesetz des isothermen Gleichgewichts anlangt, achstehend die Konstanten der Beziehung

$$\frac{h.j}{a^2} = C,$$

'o h, j und a die Konzentrationen des Wasserstoffs, Jods u 'asserstoffs bedeuten [1]), angegeben.

Im Schwefeldampf

h	j	a	C	
15·46	0·11	10·22	0·0158	
7·74	1·59	25·72	0·0186	
3·17	8·06	34·72	0·0217	
2·06	13·40	36·98	0·0200	
1·07	33·46	38·68	0·0240	
—	0·42	14·22	0·0181	
5·35	1·55	20·70	0·0193	
1·73	9·43	28·04	0·0208	Mittel C
0·65	25·11	27·64	0·0214	
5·27	0·13	5·66	0·0214	
3·18	0·54	9·52	0·0190	
1·40	2·60	13·34	0·0204	
0·72	7·03	14·82	0·0232	
0·32	19·83	15·40	0·0264	
0·33	25·54	15·12	0·0373	

Im Quecksilberdampf

h	j	a	C	
7·64	1·02	23·92	0·0136	
4·29	3·24	28·96	0·0166	
1·75	10·59	35·18	0·0155	
0·91	22·18	36·78	0·0155	
1·90	4·73	24·12	0·0127	
0·78	15·04	27·56	0·0141	
0·49	22·87	25·50	0·0150	
0·45	27·00	25·08	0·0187	Mittel C
4·12	0·08	5·02	0·0138	
1·42	0·91	9·60	0·0191	
0·57	4·56	4·56	0·0188	
0·22	20·05	12·34	0·0291	
0·22	17·82	11·98	0·0276	
0·17	15·95	12·68	0·0166	

[1]) Damit die analytisch gefundenen Gasmengen vergleichbare Konzen larstellen, müssen sie auf ein bestimmtes gleiches Volum bezogen sein. *'abe eines solchen* habe ich in der Abhandlung nicht gefunden. Für die

Die Einzelwerte der Konstanten zeigen allerdings recht grosse [...]ankungen; da sie aber gegen die analytischen Fehler sehr empfind-[...] sind, indem sie mindestens mit dem relativen Fehler der wenigst [...]nen Bestimmung behaftet sind, so darf doch die Übereinstimmung [...] genügend angesehen werden. Dies geht aus der von Bodenstein [...]eführten umgekehrten Berechnung hervor, bei welcher zunächst [...] Zersetzungsversuche an reinem Jodwasserstoff die beiden Werte [...] Konstanten möglichst genau auf 0·01987 und 0·01494 ermittelt [...]rden. Aus diesen wurden dann rückwärts auf Grund der gemessenen, [...] berechneten Mengen des Gesamtwasserstoffs die nach der Theorie [...] erwartenden Mengen Jodwasserstoff berechnet und mit den beobach-[...]ten Werten verglichen. Die Unterschiede erreichen in einem Falle [...]5 ccm und betragen im Mittel 0·15 ccm, was in der That eine genü-[...]nde Übereinstimmung ist.

Gleichzeitig gewähren diese Ergebnisse wegen der viel grösseren [V]erschiedenheiten der Drucke eine weitere umfassende Bestätigung der [U]nabhängigkeit der Konstante vom Drucke.

18. **Berechnung der Bildungswärme des Jodwasserstoffs.** Die vorstehend von Bodenstein gefundenen Gleichgewichtskonstanten des Jodwasserstoffs

357°	0·01494
440	0·01984,

welche zeigen, dass mit steigender Temperatur die Zersetzung in die Elemente zunimmt, ergeben den Schluss, dass eben diese Reaktion von Wärmeverbrauch begleitet ist. Deren Betrag lässt sich nach der Formel von van't Hoff (S. 315) ermitteln. Setzen wir in die Gleichung

$$q = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

die Zahlenwerte $R = 0{\cdot}02\,k$, $\ln k_1 - \ln k_2 = 0{\cdot}2837$, $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0{\cdot}000528$ ergeben $q = 10{\cdot}7\,K$, welche Grösse für etwa 400° gültig ist.

Bei Zimmertemperatur war (II, 1, 114) — 122 K für die Reaktion $H^2 + J^2 = 2HJ$ gefunden worden, welche Zahl für festes Jod gilt. Für den Siedepunkt des Jods, 180°, geht der Wert auf — 8 K zurück, und hiernach wäre, lineare Änderung mit der Temperatur vorausgesetzt, in der Nähe von 280° die Bildungswärme $q = 0$ zu erwarten.

---

nung der Konstanten ist sie in diesem Falle thatsächlich entbehrlich, da die Konstante in Bezug auf die Konzentration die Dimension Null hat, also von der gewählten Einheit unabhängig ist.

19. **Die Bildungswärme Null.** Dieser ausgezeichnete Wert der Bildungswärme bedingt auch ein besonderes Verhalten der Gleichgewichtskonstante. Setzen wir in der allgemeinen Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

$q = 0$, so wird, da RT^2 notwendig endlich bleibt, auch $d \ln k = 0$ und somit $dk = 0$. Das heisst, wenn die Bildungswärme Null wird, so geht die Gleichgewichtskonstante durch ein Maximum oder Minimum.

Welcher von beiden Fällen eintritt, hängt von dem Sinne ab, in welchem sich q mit der Temperatur ändert. Ist q positiv bei niederen Temperaturen und negativ bei höheren, so ist auch $\frac{d \ln k}{dT}$ anfangs positiv, d. h. die Konstante wächst mit steigender Temperatur und erreicht für $q = 0$ ihren höchsten Wert. Ist umgekehrt bei niederen Temperaturen die Reaktionswärme negativ, und geht durch Null in positive Werte, so handelt es sich um ein Minimum bei $q = 0$[1]).

Aus den Zahlen von Hautefeuille (S. 495) lässt sich indessen ein derartiger Gang der Konstante für Jodwasserstoff nicht entnehmen. Andererseits glaubt Bodenstein[2]) aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass bei 300° thatsächlich ein Minimum besteht. Doch ist dies Ergebnis sehr unsicher, da bei dieser Temperatur die Reaktion ohne Beschleuniger ausserordentlich langsam erfolgt, und zudem die gemachten Messungen, die ohnedies an der Grenze des Beobachtbaren lagen, durch die damals noch nicht berücksichtigte Fehlerquelle der Einwirkung des Glases in unbekanntem Umfange beeinträchtigt sind. Eine Wiederholung der Versuche bei Gegenwart von Platinschwamm (vielleicht genügt ein dünner Platinbeschlag auf dem Glase) würde bald Aufklärung schaffen.

Es ist hierbei nicht zu vergessen, dass die thermochemischen Grundlagen dieser Rechnung gleichfalls nicht unerhebliche Fehler enthalten können, und ein thatsächlicher Widerspruch der Erfahrung gegen jenen Schluss nur die Richtigkeit jener Zahl, nicht aber die der Theorie in Frage stellen würde.

---

[1]) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man jede Reaktion, deren Wärmetönung durch Null geht, so formulieren kann, dass bei niederen Temperaturen q ein bestimmtes Zeichen, z. B. das positive hat, denn sei etwa $A + B = C + q$ die Gleichung der einen Reaktion, so ist $C = A + B - q$ die der anderen. Bei einer solchen Umkehrung verwandelt sich die Konstante k in ihren reziproken Wert $1/k$ und $\ln k$ in $- \ln k$.

[2]) *Zeitschr.* f. phys. Chem. **13**, 124. 1884.

20. Ein fester Körper neben Gasen. Wenn in der Gleichgewichtsgleichung zweiter Ordnung die Zahl der Freiheitsgrade beschränkt werden soll, so muss dafür gesorgt werden, dass eine der Konzentrationen von den beiden anderen unabhängig wird, also bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert annimmt. Um dies zu erreichen, muss man einen mit dem fraglichen Gasbestandteil hylotropen Körper im festen Zustande hinzufügen.

Es ist wesentlich, dass dieser hinzugefügte Körper fest und nicht flüssig ist. Denn ein flüssiger Körper wird in allgemeinen von den anderen Gasen mehr oder weniger auflösen; dadurch aber wird das Gleichgewicht zwischen ihm und seinem gasförmigen Umwandlungsprodukte geändert, und dementsprechend auch dessen Konzentration: diese wird sonach von der Zusammensetzung der übrigen Gasbestandteile abhängig, was ja ausgeschlossen sein sollte. Hat dagegen unserer Definition eines festen Körpers gemäss (S. 303) die Beschaffenheit etwaiger anderer Phasen, die zugegen sind, keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Körpers, so bleibt sein Dampfdruck ungeändert.

Wir haben es hier mit einem besonders einfachen Falle des Daltonschen Gesetzes von der Unabhängigkeit der Eigenschaften der Gase in ihren Gemischen zu thun. An früherer Stelle ist bereits auseinandergesetzt worden, dass der Dampfdruck eines flüchtigen Körpers unabhängig davon ist, ob in dem Dampfraume andere Gase vorhanden sind oder nicht, wenn nur der flüchtige Körper keine Änderung erleidet. Diese Voraussetzung ist bei den wenig löslichen Gasen, wie es z. B. die Bestandteile der atmosphärischen Luft sind, nahezu erfüllt, auch wenn es sich um Flüssigkeiten handelt[1]), doch ist streng genommen immer ein Einfluss vorhanden. Bei festen Körpern wird er schliesslich auch vorhanden sein, doch ist sein Betrag so verschwindend gering, dass er ohne jede Sorge ausser Betracht bleiben kann.

Der Satz, dass der Dampfdruck eines festen Körpers unabhängig ist von dem Vorhandensein beliebiger anderer Gase, ist die Grundlage aller weiteren Schlüsse in der Lehre vom Gleichgewicht fester Körper. Er ist allgemein angenommen, hat aber trotz seiner Wichtigkeit nie eine scharfe experimentelle Prüfung erfahren. Allerdings sind auch bei den zahlreichen Anwendungen, die er gefunden hat, keine Widersprüche

---

[1]) Um den Betrag dieses Einflusses zu überschauen, bedenken wir, dass unter mittleren Verhältnissen ein Mol = 18 g Wasser 0·3 bis 0·4 ccm Luft, also höchstens rund 0·00002 Mol aufnimmt. Dadurch erleidet das Wasser eine Dampfdruckverminderung von 0·002 Prozent: ein Betrag, der schwerlich im Bereich der Messbarkeit liegen dürfte.

gegen ihn zu Tage getreten; doch verlangt sicher das System der Wissenschaft die Ausführung einer entsprechenden Untersuchung mit den feinsten Hilfsmitteln der Experimentierkunst, und man sollte sich von der Ausführung einer solchen Arbeit nicht durch die Vermutung zurückschrecken lassen, dass man nur eine Bestätigung der allgemein angenommenen Ansicht finden wird. Oft genug sind bei der Ausführung solcher „selbstverständlicher" Untersuchungen sehr unerwartete Dinge zu Tage getreten.

Auf einen Punkt muss indessen noch hingewiesen werden, wenn es sich um die Prüfung des Daltonschen Gesetzes in diesem Falle handelt. Bei Berührung mit einem fremden Gase unterliegt der Körper einer Pressung (S. 362) und muss dadurch seinen Dampfdruck vermehren. Dieser Einfluss darf bei einer strengen Prüfung nicht vernachlässigt werden; für seine Berücksichtigung sind an der angeführten Stelle die Grundlagen gegeben.

21. **Zwei Fälle.** Das Gleichgewicht zweiter Ordnung mit einem festen Körper kann in zweierlei Gestalt auftreten, und folgt dann verschiedenen Gesetzen. Bezeichnen wir wie früher mit A und B Gase, mit F den festen Körper, so kann die Reaktionsgleichung folgende Gestalt haben:

$$m_1 A + m_2 F = n B$$

und

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 = n F,$$

d. h. es kann entweder ein Gas mit einem festen Körper unter Bildung eines Gases reagieren, oder es bilden zwei Gase durch Wechselwirkung einen festen Körper. Beide Fälle lassen sich experimentell herstellen; doch ist der zweite bei weitem der häufigere und er ist auch allein bisher genauer untersucht worden.

Die isotherme Gleichgewichtsgleichung ergiebt sich durch ganz ähnliche Betrachtungen, wie in den früheren einfachen Fällen. Wir haben es prinzipiell gesprochen mit dem Falle zu thun, dass die gasförmige Phase aus drei Bestandteilen besteht, und dass dazu noch die feste Phase kommt. Für die virtuelle Energieänderung beim Gleichgewicht kommen indessen nur zwei von den gasförmigen Phasen in Betracht. Denn der Druck des Gases, welches mit der festen Phase hylotrop ist, ist nach der Voraussetzung konstant, seine virtuelle Änderung daher gleich Null. Wir haben demgemäss die beiden Fälle:

$$n_1 d \ln p + m_2 d(F) - n d \ln q = 0$$

und

$$m_1 d \ln p_1 + m_2 d \ln p_2 - n d(F) = 0.$$

In beiden Gleichungen sind die Drucke der Bestandteile mit p, der

r Verbindung mit q bezeichnet, während d(F) die Volumenergie ist, lche der feste Körper bei der virtuellen Zustandsänderung liefert. ieser Betrag ist unter gewöhnlichen Verhältnissen so klein, dass wir n den von den Gasen herrührenden Gliedern gegenüber ohne messren Fehler vernachlässigen können. Denn während das Molekularlum der Gase unter normalen Verhältnissen 22300 ccm beträgt, hwankt das der festen Körper zwischen 10 und 100 ccm, erreicht also ch nicht ein Prozent jenes Wertes. Wird bei grösserem Druck das Gasvolum kleiner, so beginnen auch die Abweichungen von den Gassetzen, so dass die Berücksichtigung der Volumenergie der festen Körper etwa gleichzeitig mit der der Abweichungen von den Gasgetzen einzutreten hat.

Demgemäss ergiebt die Integration der Gleichung die Beziehung

$$\frac{q^n}{p^m} = \text{const. und } p_1^{m_1} . p_2^{m_2} = \text{const.},$$

ro in der Konstanten ein von der Beschaffenheit des festen Körpers bhängiger Faktor enthalten ist. Durch den gewohnten Übergang auf ie Konzentrationen erhalten wir

$$\frac{b^n}{a^m} = k \quad \text{und} \quad a_1^{m_1} . a_2^{m_2} = k.$$

Man erhält dieselbe Schlussgleichung mit Hilfe des von Guldberg ıd Waage ausgesprochenen Satzes, dass die wirksame Menge eines sten Körpers konstant ist. In der für Gase geltenden Gleichgewichtseichung

$$\frac{b^n}{a_1^{m_1} . a_2^{m_2}} = k$$

rd demgemäss eine der Veränderlichen konstant, und je nachdem es eine der a-Grössen oder b ist, haben wir die beiden Fälle

$$\frac{b^n}{a^m} = k \quad \text{und} \quad a_1^{m_1} . a_2^{m_2} = k.$$

22. **Der erste Fall.** Die Gleichung $\frac{b^n}{a^m} = k$ zeigt, dass beide ıse ihre Konzentration gleichzeitig in demselben Sinne ändern. Denn wir uns, um ein anschauliches Bild zu haben, unter A Chlor, unter ein Metall und unter B sein flüchtiges Chlorid, alles bei einer Temratur, bei welcher letzteres gasförmig ist und sich im messbaren ssociationsgebiet befindet, so wird folgendes eintreten. Das Metall ht in das Chlorid über, welches sich verflüchtigt, bis dessen Teiluck so gross, und der Teildruck des Chlors so klein geworden ist,

dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist. Handelt es sich um ein zweiwertiges Metall, dessen Chlorid also dasselbe Volum hat, wie das darin enthaltene Chlor, so wird $m = n$, es findet keine Volumänderung bei der Reaktion statt, und der Druck hat keinen Einfluss auf das Gleichgewicht. Dann ist bei jedem Druck das Verhältnis zwischen freiem Chlor und Chlorid dasselbe, und zwischen dem festen Metall und dem überstehenden Gasgemisch findet keine chemische Reaktion bei Druckänderungen statt; vielmehr verhält sich das Gasgemisch bezüglich seiner Druck-Volumfunktion wie ein einheitliches und indifferentes Gas.

Sind m und n verschieden, so treten die bekannten Betrachtungen ein, dass bei zunehmendem Druck die mit Volumverminderung behaftete Reaktion vorschreitet, und umgekehrt. Haben wir es z. B. mit einem einwertigen Metall zu thun, so dass die Gleichung gilt $Cl^2 + 2Me = 2MeCl$, so ist $m = 1$ und $n = 2$; das Volum verdoppelt sich bei der Reaktion, und so muss sich das Chlorid bei zunehmendem Druck mehr und mehr zersetzen, während es umgekehrt bei abnehmendem Druck beständiger wird. Dies Ergebnis steht mit den üblichen unbestimmten Vorstellungen in hinreichend auffallendem Widerspruch, um die Aufsuchung und das eingehendere Studium eines entsprechenden Falles lohnend zu machen.

Ist umgekehrt $m > n$, so findet bei abnehmendem Druck Zersetzung, bei zunehmendem Bildung der Verbindung statt. In diesen beiden Fällen verhält sich das mit dem festen Körper im Gleichgewicht stehende Gasgemisch nicht dem Boyleschen Gesetz gemäss, sondern es vergrössert bei der Druckverminderung sein Volum mehr, und vermindert es bei einer Druckvergrösserung weniger, als dem Gesetz entspricht. Für den Gesamtdruck $P = p + q$ erhalten wir durch Substitution aus der Gleichung $\frac{q^n}{p^m} = k$

$$P = p\left(1 + k^{\frac{1}{n}} p^{\frac{m-n}{n}}\right).$$

Die Formel zeigt, dass P und p einander nicht proportional, sondern da k und p notwendig positive Grössen sind, so ist der Faktor von p immer grösser als Eins, und P muss schneller wachsen und abnehmen, als p. Nur im Falle, dass $m = n$ ist, wird $p^{\frac{m-n}{n}}$ gleich Eins, und es tritt die oben erwähnte Proportionalität zwischen Gesamtdruck und Teildruck ein.

An diesen Schlüssen wird auch nichts geändert, wenn der (konstante) Teildruck des anderen Bestandteils [illegible] t des Metalls), welcher der Einfachheit wegen vernachlässigt wu[illegible] gezogen wird

Eine experimentelle Untersuchung dieses Falles liegt noch nicht vor. Ein geeignetes Beispiel wäre vielleicht die Umwandlung des schwerflüchtigen Ferrochlorids in das viel leichter flüchtige Ferrichlorid nach dem Schema

$$2 FeCl^2 + Cl^2 = 2 FeCl^3;$$

der Fall würde ausserdem das Interesse haben, dass mit steigendem Druck die Dissociation des Ferrichlorids in Ferrochlorid und Chlor zunehmen müsste.

23. Der zweite Fall. Der Fall, dass die Reaktionsgleichung dem Schema

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 = n F$$

entspricht, ergiebt auf Grund der gewohnten Betrachtungen die Formeln

$$p_1^{m_1} . p_2^{m_2} = k',$$

und

$$a_1^{m_1} . a_2^{m_2} = k,$$

deren Buchstaben die übliche Bedeutung haben.

Aus der Gleichung geht ein entgegengesetztes Verhalten dem vorigen Falle gegenüber hervor. Die beiden Teildrucke oder Konzentrationen der Gase ändern sich im umgekehrten Sinne; nimmt der eine Wert zu, so muss der andere abnehmen. Man sieht dies noch unmittelbarer aus der Differentialbeziehung $m_1 dp_1 = - m_2 dp_2$.

Je grösser man den Teildruck des einen Gases macht, um so kleiner wird der des anderen, doch kann dieser nie gleich Null werden, wie gross man jenen auch machen mag.

Lässt man zunächst keines der Gase im Überschuss vorhanden sein, so stehen die reduzierten Volume beider Gase im Verhältnis $m_1 : m_2$, und die Teildrucke im Gemisch daher im Verhältnis $\frac{1}{m_1} : \frac{1}{m_2}$, d. h. es ist $\frac{p_1}{m_1} = \frac{p_2}{m_2}$. Dies Verhältnis bleibt ungeändert, wenn man einen weiteren Teil der festen Verbindung vergast, oder umgekehrt durch Volumverminderung aus den Gasen entstehen lässt.

Auf Grund dieser Gleichung und der alsdann für den Gesamtdruck P giltigen[1])

$$P = m_1 p_1 + m_2 p_2$$

kann man p_1 und p_2 aus der Gleichgewichtsgleichung eliminieren, man erhält

$$\left(\frac{m_1}{m_1^2 + m_2^2}\right)^{m_1} \left(\frac{m_2}{m_1^2 + m_2^2}\right)^{m_2} P^{m_1 + m_2} = k'$$

oder

$$P = k'',$$

[1]) Es ist hierbei die Voraussetzung gemacht, dass der Teildruck der Verbindung vernachlässigt werden kann (s. w. u.).

wo k'' eine andere Konstante ist, welche neben k' nur die Molekularkoëffizienten m_1 und m_2 enthält.

Dieser Ausdruck stimmt der Form nach völlig überein mit dem für den Dampfdruck einer einfachen Flüssigkeit, oder allgemein für das heterogene Gleichgewicht erster Ordnung mit einer Gasphase. Das heisst, wenn wir durch die eben angegebene Bedingung bezüglich des Verhältnisses beider Gasmengen über einen Freiheitsgrad verfügt haben, so bleibt nur einer nach, und wir kommen auf die typische Form solcher Gebilde. Unser Körper verhält sich demnach derart, dass er einer Gleichung $p = f(t)$ genügt, indem jeder Temperatur ein bestimmter Druck entspricht, und umgekehrt. Ebenso wird der Einfluss der Temperatur durch eine Formel von der Gestalt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{VT}$$

dargestellt, wie sie für den Dampfdruck giltig ist.

Indessen gilt, wie besonders betont werden soll, diese Beziehung nur unter der oben angegebenen Bedingung, dass die Gase im Raume in demselben Verhältnis vorhanden sind, in welchem sie sich aus dem festen Körper entwickeln. Dieser Umstand ist früher nicht mit berücksichtigt worden, und man hat geglaubt, den Dissociationsdruck derartiger binärer Verbindungen auch beim Überschuss eines der Zersetzungsprodukte wie einen gewöhnlichen Dampfdruck messen zu dürfen[1]. Die eben gemachten Überlegungen lassen sich ohne wesentliche Änderung auf beliebig viele feste Körper und Gase erweitern, und wir gelangen zu dem folgenden allgemeinen Satze: Giebt ein fester Körper verschiedene Gase in konstanten Verhältnissen ab, so verhält er sich in einer Atmosphäre, welche die Gase in denselben Verhältnissen enthält, wie der feste Körper sie abgiebt, so, als gäbe er nur ein einziges homogenes Gas aus. Die Berechtigung zu dieser Verallgemeinerung liegt darin, dass durch die Festsetzung, dass die Verhältnisse konstant sein sollen, bei n verschiedenen Gasen $n - 1$ Bedingungen gegeben sind. Da das Gebilde nach der Voraussetzung aus zwei Phasen besteht[2], so giebt das $n + 1$ Bedingungen und von den $n + 2$ Freiheiten eines Gebildes aus n Bestandteilen bleibt sonach in allen Fällen nur eine Freiheit übrig, und es gilt die Gleichung $p = f(t)$.

[1] Auf den hier begangenen Fehler habe ich bereits 1886 in der ersten Auflage meines Lehrbuches (II, 686) hingewiesen.

[2] Die Schlussweise bleibt wesentlich die gleiche, wenn mehrere feste Körper vorhanden sind; dann muss notwendig die Zahl der Gase, oder die Zahl der zwischen ihren Mengenverhältnissen vorhandenen Freiheiten entsprechend kleiner sein.

Auch kann man die Sache so auffassen, dass das konstant zusammengesetzte Gasgemenge für die betrachteten Vorgänge als ein einziger Bestandteil gilt (vgl. S. 478), wodurch man auf das gleiche Ergebnis kommt.

24. Nichtäquivalente Mengen. Die Form, in welcher bei nichtäquivalenten Mengen der beiden gasförmigen Zersetzungsprodukte die Abhängigkeit des Gesamtdruckes von Volum annimmt, hängt naturgemäss von den Werten der Molekularkoëffizienten m_1 und m_2 ab. Ist im einfachsten Falle $m_1 = m_2$, so ist das Produkt der beiden Teildrucke p_1 und p_2 konstant, also $p_1 p_2 = k$. Nach einem bekannten Satze hat nun die Summe zweier Faktoren, deren Produkt konstant ist, ihren kleinsten Wert, wenn beide Faktoren einander gleich sind. Es ist also

Fig. 55.

der Gesamtdruck $P = p_1 + p_2$ ein Minimum, wenn $p_1 = p_2$, d. h. wenn keines der beiden Gase im Überschuss ist; in allen anderen Fällen ist der Gesamtdruck grösser.

Da nun, wenn wir ein solches Gasgemisch aus ungleichen Anteilen zusammenpressen, gleiche Anteile beider Gase zu dem festen Körper zusammentreten, so ist das Verhältnis der nachbleibenden Gasmengen noch mehr im Sinne einer Ungleichheit verschoben, und der Gesamtdruck muss daher trotz der Bildung des festen Körpers zunehmen. Umgekehrt nimmt bei der Volumvergrösserung der Gesamtdruck ab.

Man kann sich die Verhältnisse durch eine einfache Zeichnung veranschaulichen. Um zunächst den Einfluss der Zusammensetzung auf den Gesamtdruck kennen zu lernen, konstruiere man die Kurve $p_1 \cdot p_2 = \text{const.}$ mit p_1 und p_2 als Veränderlichen; man erhält, wie bekannt

eine rechtwinklige Hyperbel. Die Summen $p_1 + p_2$ erhält man, wenn man von den Punkten des Hyperbel, z. B. α, β, γ Horizontale $\alpha\alpha'$, $\beta\beta'$, $\gamma\gamma'$ bis zur Vertikalaxe zieht; dies sind die Abscissen p_1. Verlängert man diese Geraden um die Werte der entsprechenden Ordinaten $\alpha'o$, $\beta'o$, $\gamma'o$ bis α'', β'', γ'', so liegen diese Punkte, wie aus der Konstruktion ersichtlich, in einer unter 45° durch o gehenden Geraden (der zweiten Axe der Hyperbel) und die Strecken $\alpha''\alpha$, $\beta''\beta$, $\gamma''\gamma$ stellen die gesuchten Gesamtdrucke dar. Für den Scheitel der Hyperbel β hat diese Strecke ein Minimum, und nimmt von da symmetrisch nach beiden Seiten zu.

25. **Konstanter Überschuss.** Bezeichnet man die beiden Teildrucke p_1 und p_2 mit p und p + a, so wird beim Vergrössern oder Verkleinern des Volums die absolute Menge des überschüssigen Gases immer konstant sein, da stets äquivalente Mengen der beiden Gase entstehen oder verschwinden. Der Teildruck a des Überschusses ist dagegen dem Gesamtvolum V des Gasgemenges umgekehrt proportional, so dass wir setzen müssen $u = \frac{a}{V}$, wo a der Teildruck beim Volum Eins ist. Daraus folgt der Gesamtdruck $P = p + p + \frac{a}{V} = 2p + \frac{a}{V}$.

Andererseits ist $p_1 . p_2 = k$ und $p_1 + p_2 = P$. Eliminiert man einen der beiden p-Werte, so folgt die einfache Beziehung:

$$P = p + \frac{k}{p}.$$

Differenziert man P nach p und setzt den Wert gleich Null, so folgt für das Minimum von P die Bedingung $p^2 = k$ oder $p = \sqrt{k}$. Damit also P seinen kleinsten Wert hat, muss der Druck des einen der beiden Gase gleich $\sqrt{k}$ sein. Da andererseits $p_1 . p_2 = k$, so ist dies nur möglich, wenn auch der Druck des anderen Gases gleich $\sqrt{k}$ ist, d. h. wenn beide Gase in äquivalenten Mengen anwesend sind. Das gleiche Ergebnis war oben durch eine andere Betrachtung erhalten worden.

Löst man die Gleichung nach p auf, so folgt

$$p = \frac{P \pm \sqrt{P^2 - 4k}}{2},$$

und zwar gelten beide Vorzeichen, indem das eine den Druck des einen, das andere den des anderen Gases liefert. Denn das Produkt

$$p_+ . p_- = \frac{P + \sqrt{P^2 - 4k}}{2} \cdot \frac{P - \sqrt{P^2 - 4k}}{2}$$

ergiebt k; es ist also $p_{+}.p_{-} = p_1 p_2$, und da einer der Werte p_{+} oder p_{-} jedenfalls den Teildruck eines der Gase darstellt, so muss es demnach auch der andere thun.

Stellt man p als Funktion von P dar, so erhält man (Fig. 56, wo $k = 1$ gesetzt ist) eine Hyperbel, deren Asymptoten einen von k abhängigen Winkel bilden. Jede p-Koordinate hat zwei Durchschnittspunkte, welche die beiden Teildrucke der vorhandenen Gase angeben, und je verschiedener diese beiden werden, um so grösser ist der Gesamtdruck P. Im Punkte p_0 werden beide p einander gleich, und dieser Punkt entspricht gleichzeitig dem kleinstmöglichen Werte von P.

Fig. 56.

Eliminieren wir dagegen, um nur messbare Grössen zu behalten, p aus den beiden Gleichungen $P = 2p + \frac{a}{V}$ und $p\left(p + \frac{a}{V}\right) = k$, so folgt:

$$P = \sqrt{\frac{a^2}{V^2} + 4k} \quad \text{oder} \quad PV = \sqrt{a^2 + 4kV^2}.$$

Die erste Form der Gleichung zeigt, dass nur im Falle $a = 0$, also bei äquivalenten Mengen beider Gase, der Gesamtdruck P unabhängig vom Volum V ist, also das Dampfdruckgesetz Geltung hat, die zweite, dass nur für $k = 0$, d. h. wenn überhaupt keine Dissociation eintritt, das Boylesche Gesetz bestehen würde. Thatsächlich weicht die Beziehung zwischen Druck und Volum von beiden Grenzfällen ab.

Diese Beziehung lässt sich graphisch veranschaulichen, wie das in Fig. 57 geschehen ist, und zwar stellt sich die Kurve als eine rechtwinklige Hyperbel dar, indem für kleine Volume der Druck P ins Unbegrenzte zunimmt, während für grosse Volume sich P dem Werte $2\sqrt{k}$, d. h. der Summe der beiden Teildrucke

Fig. 57.

bei gleichen Volumen der beiden Gase nähert. Die beiden Asymptoten sind daher $V = 0$ und $P = 2\sqrt{k} = 2p$.

Es stellt sich also die einfache Beziehung heraus, dass das Verhalten eines homogenen Gases bezüglich Druck und Volum durch ganz dieselbe Kurve dargestellt wird, wie das des dissociierten Gemisches in diesem Falle. Nur ist die Kurve um einen bestimmten Betrag in der Richtung der Druckaxe verschoben, und das Gemenge verhält sich, als folge der Überschuss des einen Bestandteils dem Boyleschen Gesetze, während sich stets der Druckbetrag aus der reinen Dissociation der Verbindung als konstante Grösse dazu addiert.

26. **Gegenwart der Verbindung im Gasraume.** Bei den bisherigen Erörterungen ist die Voraussetzung festgehalten worden, dass sich der Gesamtdruck des Gasgemenges, das mit der festen Phase im Gleichgewicht steht, nur aus den Teildrucken der Bestandteile zusammensetzt, und dass somit in der Dampfphase keine messbare Menge der unzersetzten Verbindung in Dampfgestalt vorhanden sei. Wir lassen jetzt diese Annahme fallen.

Zunächst ist notwendig bei gegebener Temperatur der Teildruck der Verbindung konstant, so lange diese als feste Phase zugegen ist. In der für die Konzentrationen geltenden allgemeinen Gleichung

$$\frac{b^n}{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}} = k$$

ist also die Konzentration b der Verbindung konstant, da der Dampfdruck es ist, und die Beziehung

$$a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = \text{const.}$$

bleibt unverändert bestehen, ob b eine messbare Grösse hat oder nicht. Wir erhalten sogar durch diese Überlegung die Überzeugung, dass der Wert von b immer endlich bleiben muss, wie weit er sich auch unterhalb des messbaren Gebietes befinden mag. Denn wäre b in aller Strenge gleich Null, so wäre auch $a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} = 0$, d. h. es wäre keine Dissociation des Stoffes möglich. Dissociierbarkeit und Flüchtigkeit im unzersetzten Zustande sind also mit einander verknüpft; da aber die Konstante k im übrigen sehr verschiedene Werte annehmen kann, so stehen beide Eigenschaften durchaus nicht überall in gleichem Verhältnis.

Etwas anders gestalten sich die Formeln durch Einführung der Teildrucke. Nennen wir wie früher P den Gesamtdruck, p_1 und p_2 die Teildrucke, die den Bestandteilen entsprechen, so haben wir noch den Teildruck p_v der Verbindung einzuführen, und es gilt allgemein

$$P = p_1 + p_2 + p_v.$$

Für den Fall der Dissociation ohne Überschuss eines Bestandteils werden die neuen Formeln von den alten sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle von P der Ausdruck $P - p_v$ tritt (S. 507). Wir gelangen demnach zu der Schlussgleichung $P = k'' + p_v$, und da p_v gleichfalls bei gegebener Temperatur eine Konstante ist, so wird an den Folgerungen, welche S. 508 bezüglich des allgemeinen Verhaltens gezogen worden sind, nichts geändert. Umgekehrt wird aus dem Verhalten eines solchen Gebildes sich keine Möglichkeit ergeben, zu ermitteln, ob und in welchem Betrage im Gasgemisch die Verbindung anwesend ist.

27. **Bestimmung von p_v.** Ob p_v einen endlichen Wert hat, erfährt man am besten aus der Messung der Dichte des Dampfes der dissociierten Verbindung. Besteht dieser Dampf nur aus den Bestandteilen ohne die Gegenwart der Verbindung, so gilt

$$PM = p_1 M_1 + p_2 M_2,$$

wo P der Gesamtdruck und M das scheinbare Molekulargewicht des Dampfes ist, wie es sich aus der gemessenen Dichte ergiebt. Ferner ist, wenn kein Bestandteil im Überschuss anwesend ist, $p_1 = m_1 p_n$ und $p_2 = m_2 p_n$, sowie $P = m_1 p_n + m_2 p_n$, wo p_n der Druck von einem Mol Gas unter den vorhandenen Umständen ist, so dass wir haben:

$$(m_1 + m_2) p_n M = m_1 p_n M_1 + m_2 p_n M_2,$$

oder

$$M = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2}{m_1 + m_2}.$$

Das scheinbare Molekulargewicht ist also der zusammengesetzte Mittelwert der Molekulargewichte der Bestandteile.

Enthält dagegen der Dampf etwas von der Verbindung mit dem Molekulargewicht $n M_v = m_1 M_1 + m_2 M_2$ und von dem Drucke p_v, so ist das scheinbare Molekulargewicht grösser. Denn es gilt dann

$$PM = p_1 M_1 + p_2 M_2 + p_v M_v.$$

Unter der Voraussetzung, dass kein Bestandteil im Überschuss vorhanden ist, haben wir

$$[(m_1 + m_2) p_n + p_v] M = (m_1 M_1 + m_2 M_2) p_n + n M_v p_v$$

und daraus

$$\frac{p_v}{p_n} = \frac{(m_1 + m_2) M - n M_v}{n M_v - M}.$$

Nun ist $\frac{p_v}{p_n}$ das Verhältnis zwischen dem thatsächlichen Druck der Verbindung zu dem Druck, *den ein Mol* eines Gases (also auch der

Verbindung) in demselben Raume ausüben würde; es ist also $\frac{p_v}{p}$ gleich dem Bruchteil der Gesamtmenge der Gase, welcher in die Verbindung übergegangen ist.

Dies Verfahren führt indessen nur dann zum Ziel, wenn $m_1 + m_2 \gtrless n$ ist, d. h. wenn die Verbindung aus den Bestandteilen unter Volumänderung entsteht. Im anderen Fall wird die Dichte durch den Verbindungsvorgang nicht geändert, man kann über diesen also aus der Dichte nichts erfahren. Die obenstehende Gleichung nimmt demgemäss für diesen Fall den unbestimmten Wert 0/0 an.

28. **Zweites Verfahren zur Bestimmung von p_v.** Andererseits ergiebt sich p_v aus der Untersuchung des Verhaltens des Gebildes aus Gas und festem Körper, wenn eines von den Gasen im Überschuss ist. Denn wenn wir annehmen, dass im Gasraume neben den Bestandteilen noch die Verbindung vorhanden ist, so haben wir, wenn wir der Einfachheit wegen zunächst $m_1 = m_2 = 1$ setzen, den Gesamtdruck $P = p_1 + p_2 + p_v$, während für das Gleichgewicht die Beziehung $p_1 . p_2 = k$ bestehen bleibt. Setzt man wieder wie oben $p_1 = p$ und $p_2 = p + \frac{a}{V}$, so gilt $p\left(p + \frac{a}{V}\right) = k$ und $P = 2p + \frac{a}{V} + p_v$, und eliminiert man p aus beiden Gleichungen, so folgt

$$P - p_v = \sqrt{\frac{a^2}{V^2} + 4k}.$$

Die Gleichung ist der S. 510 enthaltenen ganz ähnlich, nur dass sie $P - p_v$ an Stelle von P enthält. Die Beziehung zwischen P und V wird also wieder durch eine rechtwinklige Hyperbel dargestellt, deren eine Asymptote die Gleichung $V = 0$ hat. Nur hat die andere Asymptote nicht die Gleichung $P = 2\sqrt{k}$ oder $= 2p$, sondern die Gleichung $P = p_0 + 2p$; sie ist also um den Betrag des Druckes p_v der Verbindung weiter gerückt. Die S. 511 gemachte Bemerkung bleibt also auch hier in Geltung.

Um p_v zu bestimmen, bedarf es zweier unabhängiger Messungspaare von Druck und Volum, von denen eines am besten ohne Überschuss eines Bestandteils gemacht wird. In diesem Falle ist $a = 0$, und wir haben, wenn wir den entsprechenden (kleinsten) Gesamtdruck P_m nennen,

$$P_m = p_v + 2\sqrt{k} \quad \text{oder} \quad (P_m - p_v)^2 = 4k.$$

Eliminiert man hiermit 4k aus der vor und quadrie
so folgt

$$(P - p_v)^2 - (P_m - p_v)^2 = \frac{a^2}{V^2}$$

und durch die Umformung des Unterschiedes zweier Quadrate und Auflösung nach p_v

$$p_v = \frac{1}{2}\left(P_m + P - \frac{a^2}{V^2(P - P_m)}\right),$$

wodurch p_v in lauter bekannten Grössen ausgedrückt ist.

Ähnliche Rechnungen lassen sich für den allgemeinen Fall durchführen, dass m_1 und m_2 von Eins verschieden sind. Da sie indessen nichts wesentlich Verschiedenes bieten, so kann einstweilen auf sie verzichtet werden. Ohnedies ist bisher keine experimentelle Prüfung einer der hier entwickelten Formeln vorgenommen worden. Wenn eine solche Arbeit auch vermutlich nichts erheblich neues zu Tage fördern würde, so ist doch die experimentelle Veranschaulichung der errechneten einfachen Verhältnisse um so mehr als eine zu erledigende Aufgabe der Wissenschaft zu bezeichnen, als klare Vorstellungen von den hier geltenden Gesetzen noch wenig verbreitet, und die vorhandenen Arbeiten vielfach ohne solche ausgeführt worden sind.

29. **Experimentelle Bestätigung.** Auch in diesem Falle ist die Theorie der Beobachtung ziemlich weit vorausgegangen. Nachdem schon 1873 und 74 Horstmann und Gibbs (S. 113 u. ff.) die hier auftretenden Beziehungen abgeleitet hatten, dauerte es bis 1881, dass ein entsprechender Fall geprüft wurde. Dies geschah durch Isambert (s. w. u.), der, ohne anfangs von der vorhandenen Theorie Kenntnis zu haben, aus seinen Beobachtungen zu dem gleichen Schluss gelangte, wie jene. Wie wenig verbreitet zu jener Zeit richtige Anschauungen über die vorliegenden Verhältnisse waren, obwohl man sie auch ohne die thermodynamische Theorie von Horstmann und Gibbs aus dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetze ableiten konnte, geht daraus hervor, dass um dieselbe Zeit[1]) von zwei verdienten Forschern die Ansicht aufgestellt und verteidigt wurde, dass ein solcher dissociierbarer Stoff in einer Atmosphäre, welche einen der Gasbestandteile mit einem Druck von mehr als der Hälfte des Dissociationsdruckes enthält, überhaupt nicht verdampfen kann.

Der zuerst untersuchte Fall eines festen Stoffes, der in zwei gasförmige Bestandteile von gleichem Volum zerfällt, ist der des Ammoniumsulfhydrids: $NH^3 + H^2S \rightleftarrows NH^4 \cdot HS$.

Es ist von Isambert[2]) studiert worden.

---

[1]) C. r. **93**, 595 u. 730. *1881.* [2]) *C. r.* **92**, 919. 1881; **94**, 958. 1882.

Zunächt ergaben sich beim Verdampfen im leeren Raume konstante Dissociationsdrucke, die nur von der Temperatur, nicht aber von der Menge des festen Sulfhydrids oder dem Raum, in welchem die Gase sich verbreiten konnten, abhingen. Bei 4·2° betrug der Druck 13·2 cm, bei 32·6° schon 77·2.

Bei Gegenwart eines indifferenten Gases, wie Stickstoff und Wasserstoff, entstand eine Druckzunahme von dem Betrage des Dissociationsdruckes im leeren Raume; diese Gase hatten daher keinen Einfluss auf die Dissociation. Anders verhielten sich Ammoniak und Schwefelwasserstoff, indem sie den Zersetzungsdruck, entsprechend der obigen Theorie, erheblich herabdrückten.

Isambert hat gleichzeitig bei derselben Temperatur den Druck in einer Röhre, welche reines Sulfhydrid enthielt und den in zwei anderen Röhren, in welchen sich ein Überschuss von Schwefelwasserstoff oder Ammoniak befand, beobachtet. Nach der oben entwickelten Theorie muss dann für alle drei Versuche das Produkt aus den wirksamen Mengen beider Gase gleich sein. Den wirksamen Mengen aber ist der Gasdruck proportional; wir können daher die von Isambert beobachteten oder aus seinen Angaben zu berechnenden Teildrucke p_1 und p_2 einführen und es muss sein $p_1 p_2 = p_1' p_2' = p_1'' p_2''$.

Der Teildruck in der Röhre mit reinem Sulfhydrid findet sich leicht; er ist die Hälfte des beobachteten Gesamtdruckes. Für die Versuche mit einem Überschuss giebt Isambert den Druck desselben und die Druckzunahme durch die Dissociation des Sulfhydrids unter diesen Umständen. Fügt man die Hälfte des letzteren zum ersten, so hat man den Druck des überschüssigen Gases, während die Hälfte selbst der Druck des anderen Gases ist. So giebt Isambert in Schwefelwasserstoff von 14·4 cm Quecksilberdruck den Dissociationsdruck 4·10; daraus folgt der Druck des Schwefelwasserstoffs zu 16·45 und der des Ammoniaks zu 2·05. In solcher Weise sind alle Zahlen umgerechnet, wobei allerdings die Voraussetzung gemacht ist, dass bei dem Versuch das Gasvolum streng konstant gehalten worden ist. Über diese notwendige Vorsichtsmassregel findet sich keine Bemerkung.

Die nachstehenden Tabellen enthalten unter t die Temperatur, unter q den Dissociationsdruck des reinen Sulfhydrids, unter p_1 den Teildruck des Ammoniaks, unter p_2 den des Schwefelwasserstoffs, und zwar für zwei Versuche. Zuletzt sind die Grössen $\frac{1}{4} q^2$, $p_1 p_2$ und $p_1' p_2'$, welche der Theorie nach gleich sein sollen, zusammengestellt.

	q	p_1	p_2	p_1'	p_2'	$^1/_4 q^2$	$p_1 p_2$	$p_1' p_2'$
°	12·6	2·02	16·5	0·68	40·0	39·7	33·8	27·3
	15·5	3·36	16·9	1·36	40·0	60·0	56·8	54·5
	18·4	4·68	17·3	1·80	39·9	84·4	81·0	72·0
	21·2	5·93	18·6	2·50	40·3	112	110	101
	25·9	8·22	20·1	3·91	41·5	168	165	162
	30·0	10·3	21·4	5·35	41·9	225	220	224
	34·9	12·6	23·6	6·42	42·5	304	291	271
	41·0	15·9	25·5	9·05	43·3	420	406	392
	45·0	19·9	27·2	11·4	44·7	506	487	510
	50·1	20·8	29·4	13·8	45·8	627	607	632

ei diesen Versuchen war überall ein Überschuss von Schwefel-
stoff angewandt worden. Die nachstehenden Messungen beziehen
uf Ammoniaküberschuss.

	q	p_1	p_2	p_1'	p_2'	$^1/_4 q^2$	$p_1 p_2$	$p_1' p_2'$
°	12·6	35·7	1·44	39·9	0·89	39·7	51·4	35·6
	15·5	35·6	1·92	39·8	1·35	60·0	68·2	53·7
	18·4	35·3	2·73	39·4	2·16	84·4	96·3	85·0
	21·2	36·3	3·47	40·5	2·87	112	126	116
	25·9	38·1	5·59	41·3	4·46	168	213	184
	30·1	37·7	6·43	41·6	5·59	225	243	232
	34·9	38·2	8·00	42·3	7·41	304	306	314
	41·0	40·7	10·8	44·3	10·1	420	439	447
	45·0	40·5	12·4	43·9	11·8	506	503	518
	50·1	41·7	14·6	45·3	14·3	627	608	648

mperaturen sind in beiden Tabellen dieselben; somit sind immer
Versuche vergleichbar. Es finden nicht unbeträchtliche Unter-
statt, namentlich am Anfang der Tabellen, wo sehr kleine
gemessen werden, welche mit ihren relativ sehr grossen Be-
ıngsfehlern als Faktoren eintreten.

eht man aus je vier zusammengehörigen Werten von $p p_1$ das
so weicht dasselbe sehr wenig mehr von $^1/_4 q^2$ ab, indem die
hsfehler sich aufheben.

t	$^1/_4 q^2$	$p_1 p_2$, Mittel
4·1°	37·9	37·0
7·0	60·0	58·3
10·1	84·4	83·1
12·2	112	114
15·0	168	178
17·3	225	230
19·3°	304	296
22·0	420	429
23·1	506	505
25·1	627	624

an sieht, ist die *Übereinstimmung* jetzt ganz genügend.

Ähnliche Untersuchungen mit gleichem Ergebnis sind später vo
Walker und Lumsden[1]) ausgeführt worden.

30. **Cyanammonium.** Von Isambert ist in gleicher Weise, wie d
Ammoniumsulfhydrid das ebenfalls aus gleichen Volumen der Bestan
teile entstehende Cyanammonium[2]) untersucht worden, welches bei
bereits einen Dissociationsdruck von 17 cm aufweist. Die Verhältnis
erweisen sich bei einem Überschuss von Ammoniak ganz denen d
vorigen Paragraphen ähnlich. Ein Überschuss von Cyanwasserstoff ka
nur in sehr beschränkter Weise angewendet werden, weil dieser b
den Versuchstemperaturen flüssig ist, und sein Dampfdruck nicht v
den des Cyanammoniums übertrifft. Wenn man aber in eine Cyanamm
nium enthaltende Röhre flüssige Cyanwasserstoffsäure bringt, so ste
sich ein Druck her, welcher von der relativen Menge beid
Stoffe unabhängig ist, und von dem Dampfdruck der Cyanwassersto
säure wenig abweicht. Doch enthält der Dampf nicht Cyanwasserst
allein, sondern gleichzeitig eine gewisse Menge Ammoniak, wie Isamb
durch unmittelbare Versuche erwiesen hat.

Dies rührt, wie alsbald ersichtlich ist, daher, dass unter die
Umständen das Gebilde drei Phasen enthält, und also nur noch ein
Freiheitsgrad besitzt. Solche Gebilde aber zeigen, wenn sie eine dam
förmige Phase enthalten, immer die Eigenschaft des bestimmten Dam
druckes $p = f(t)$, der nur von der Temperatur, nicht aber von d
Mengenanteilen der drei Phasen abhängt. Dabei ist es gleichgültig,
der Dampf einheitlich oder ein Gemenge ist.

Auf diese Verhältnisse wird weiter unten eingegangen werden.

Nachstehend gebe ich eine Tabelle, entsprechend den auf S. 5
für die Drucke q von Cyanammonium, und die Teildrucke von Ammoni
p_1 und Cyanwasserstoff p_2 bei gleicher Temperatur. Hinzugefügt si
die Werte von $\frac{1}{4}q^2$ und $p_1 p_2$.

t	q	p_1	p_2	$\frac{1}{4}q^2$	$p_1 p_2$
7·3°	17·5	33·6	2·19	77	74
7·4	17·7	34·6	1·88	78	65
9·2	19·6	34·6	2·64	96	91
9·3	20·0	35·4	2·50	100	89
9·4	20·2	34·8	2·52	102	88
9·4	20·5	35·0	2·62	105	92
10·2	21·4	34·7	3·12	114	108

[1]) Journ. Chem. Soc. 1897, 428.

[2]) C. r. **94**, 958. 1882 und Ann. chim. phys. (5) **28**, 332. 1883.

t	q	p_1	p_2	$^1/_4 q^2$	$p_1 p_2$
11·0°	22·7	35·8	3·52	129	127
11·2	23·3	35·1	3·94	136	138
11·2	23·4	35·7	3·75	137	134
11·4	23·5	35·4	4·02	138	142
12·0	24·6	35·4	4·43	151	157
14·3	26·6	36·1	5·22	177	188
14·4	26·6	36·0	5·25	177	189
15·5	29·7	36·0	6·55	221	236
15·7	30·1	36·0	6·55	227	236
15·7	30·1	36·6	6·62	227	243
17·0	32·2	36·4	7·69	259	280
17·3	32·6	36·4	7·85	266	286

ie Übereinstimmung der beiden letzten Spalten ist genügend.

31. **Phosphoniumbromid.** Ein weiteres Beispiel derselben Gesetze t das gleichfalls von Isambert[1]) untersuchte Phosphoniumbromid, H^4Br, welches aus gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und Bromasserstoff entsteht. Die nachstehende Tabelle ist in früherer Weise ngeordnet; q ist der Dissociationsdruck der reinen Verbindung, p_1 der eildruck des Phosphorwasserstoffs, p_2 der des Bromwasserstoffs, und ie Spalten $^1/_4 q^2$ und $p_1 p_2$ gestatten den Vergleich der Theorie mit er Erfahrung.

t	q	p_1	p_2	$^1/_4 q^2$	$p_1 p_2$
7·6°	11·9	31·0	1·12	35·4	34·7
9·6	14·3	30·7	1·91	51·1	58·6
10·0	14·9	30·6	2·01	55·5	61·5
12·5	17·5	31·0	2·27	76·6	70·3
12·5	17·6	31·1	2·28	77·4	70·8
13·6	18·1	31·0	2·64	81·9	81·8
14·3	18·8	31·0	2·72	88·4	84·4
19·8	26·7	31·4	5·07	178·2	159·2

Die Übereinstimmung findet ungefähr in denselben Grenzen statt, nd die Abweichungen sind unregelmässig nach beiden Seiten verteilt. hnliche Ergebnisse hat die Anwendung eines Überschusses von Bromasserstoff ergeben.

t	q	p_1	p_2	p_1'	p_2'	$^1/_4 q^2$	$p_1 p_2$	$p_1' p_2'$
9·6°	14·3	2·55	20·5	1·86	24·6	51·1	52·3	45·7
10·0	14·9	2·68	20·5	1·93	24·6	55·5	54·9	47·5
12·5	17·5	3·53	21·3	3·16	25·1	76·6	75·1	79·2
13·6	18·1	3·68	21·0	3·30	25·3	81·9	77·3	83·4
14·3	18·8	3·89	21·1	3·33	25·2	88·4	82·0	83·8

[1]) C. r. **96**, 643. 1883.

Ähnliche Untersuchungen mit gleichem Ergebnis sind später vo
Walker und Lumsden[1]) ausgeführt worden.

30. **Cyanammonium.** Von Isambert ist in gleicher Weise, wie da
Ammoniumsulfhydrid das ebenfalls aus gleichen Volumen der Bestand
teile entstehende Cyanammonium[2]) untersucht worden, welches bei 7
bereits einen Dissociationsdruck von 17 cm aufweist. Die Verhältnis
erweisen sich bei einem Überschuss von Ammoniak ganz denen d
vorigen Paragraphen ähnlich. Ein Überschuss von Cyanwasserstoff ka
nur in sehr beschränkter Weise angewendet werden, weil dieser b
den Versuchstemperaturen flüssig ist, und sein Dampfdruck nicht vi
den des Cyanammoniums übertrifft. Wenn man aber in eine Cyanamm
nium enthaltende Röhre flüssige Cyanwasserstoffsäure bringt, so ste
sich ein Druck her, welcher von der relativen Menge beid
Stoffe unabhängig ist, und von dem Dampfdruck der Cyanwassersto
säure wenig abweicht. Doch enthält der Dampf nicht Cyanwasserst
allein, sondern gleichzeitig eine gewisse Menge Ammoniak, wie Isamb
durch unmittelbare Versuche erwiesen hat.

Dies rührt, wie alsbald ersichtlich ist, daher, dass unter dies
Umständen das Gebilde drei Phasen enthält, und also nur noch ein
Freiheitsgrad besitzt. Solche Gebilde aber zeigen, wenn sie eine dam
förmige Phase enthalten, immer die Eigenschaft des bestimmten Dam
druckes $p = f(t)$, der nur von der Temperatur, nicht aber von d
Mengenanteilen der drei Phasen abhängt. Dabei ist es gleichgültig,
der Dampf einheitlich oder ein Gemenge ist.

Auf diese Verhältnisse wird weiter unten eingegangen werden.

Nachstehend gebe ich eine Tabelle, entsprechend den auf S. 5
für die Drucke q von Cyanammonium, und die Teildrucke von Ammon
p_1 und Cyanwasserstoff p_2 bei gleicher Temperatur. Hinzugefügt s
die Werte von $\frac{1}{4}q^2$ und $p_1 p_2$.

t	q	p_1	p_2	$\frac{1}{4}q^2$	$p_1 p_2$
7·3°	17·5	33·6	2·19	77	74
7·4	17·7	34·6	1·88	78	65
9·2	19·6	34·6	2·64	96	91
9·3	20·0	35·4	2·50	100	89
9·4	20·2	34·8	2·52	102	88
9·4	20·5	35·0	2·62	105	92
10·2	21·4	34·7	3·12	114	108

[1]) Journ. Chem. Soc. 1897, 428.

[2]) *C. r.* **94**, 958. 1882 und Ann. chim. phys. (5) **28**, 332. 1883.

t	q	p_1	p_2	$\frac{1}{4}q^2$	$p_1 p_2$
11·0°	22·7	35·8	3·52	129	127
11·2	23·3	35·1	3·94	136	138
11·2	23·4	35·7	3·75	137	134
11·4	23·5	35·4	4·02	138	142
12·0	24·6	35·4	4·43	151	157
14·3	26·6	36·1	5·22	177	188
14·4	26·6	36·0	5·25	177	189
15·5	29·7	36·0	6·55	221	236
15·7	30·1	36·0	6·55	227	236
15·7	30·1	36·6	6·62	227	243
17·0	32·2	36·4	7·69	259	280
17·3	32·6	36·4	7·85	266	286

ie Übereinstimmung der beiden letzten Spalten ist genügend.

31. **Phosphoniumbromid.** Ein weiteres Beispiel derselben Gesetze t das gleichfalls von Isambert[1]) untersuchte Phosphoniumbromid, H^4Br, welches aus gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und Bromasserstoff entsteht. Die nachstehende Tabelle ist in früherer Weise geordnet; q ist der Dissociationsdruck der reinen Verbindung, p_1 der ildruck des Phosphorwasserstoffs, p_2 der des Bromwasserstoffs, und e Spalten $\frac{1}{4}q^2$ und $p_1 p_2$ gestatten den Vergleich der Theorie mit r Erfahrung.

t	q	p_1	p_2	$\frac{1}{4}q^2$	$p_1 p_2$
7·6°	11·9	31·0	1·12	35·4	34·7
9·6	14·3	30·7	1·91	51·1	58·6
10·0	14·9	30·6	2·01	55·5	61·5
12·5	17·5	31·0	2·27	76·6	70·3
12·5	17·6	31·1	2·28	77·4	70·8
13·6	18·1	31·0	2·64	81·9	81·8
14·3	18·8	31·0	2·72	88·4	84·4
19·8	26·7	31·4	5·07	178·2	159·2

Die Übereinstimmung findet ungefähr in denselben Grenzen statt, d die Abweichungen sind unregelmässig nach beiden Seiten verteilt. hnliche Ergebnisse hat die Anwendung eines Überschusses von Bromasserstoff ergeben.

t	q	p_1	p_2	p_1'	p_2'	$\frac{1}{4}q^2$	$p_1 p_2$	$p_1' p_2'$
9·6°	14·3	2·55	20·5	1·86	24·6	51·1	52·3	45·7
10·0	14·9	2·68	20·5	1·93	24·6	55·5	54·9	47·5
12·5	17·5	3·53	21·3	3·16	25·1	76·6	75·1	79·2
13·6	18·1	3·68	21·0	3·30	25·3	81·9	77·3	83·4
14·3	18·8	3·89	21·1	3·33	25·2	88·4	82·0	83·8

[1]) C. r. **96**, 643. 1883.

Die Versuche sind mit mehreren aus der vorigen Tabelle vergleichbar, so dass je vier Werte beobachtet sind, welche Übereinstimmung geben müssen. Die Abweichungen sind wieder sowohl positiv wie negativ.

32. **Der Fall $m_1 > m_2$.** Auch der Fall, dass die beiden Molekularkoëffizienten verschieden sind, ist Gegenstand der experimentellen Untersuchung gewesen. Horstmann hat zuerst auf den hier auftretenden Umstand hingewiesen, dass gleiche Überschüsse der beiden Gase in solchen Fällen wesentlich verschiedenen Einfluss auf das Gleichgewicht haben. Während in dem oben erörterten einfacheren Falle beide Gase sich gleich verhalten, indem die Funktion $p_1^m p_2^m$ in Bezug auf die beiden Drucke p_1 und p_2 symmetrisch ist, so wirkt im Falle $p_1^{m_1} p_2^{m_2} =$ const., wo m_1 und m_2 verschieden sind, jedes der Gase nach einem eigenen Gesetz. In dem einfachsten Falle $m_1 = 1$, $m_2 = 2$, wo die Gleichung in $p_1 p_2^2 =$ const. übergeht, muss beispielsweise p_1 auf das vierfache wachsen, wenn p_2 auf die Hälfte abnimmt. Lässt man aber p_2 auf das vierfache wachsen, so muss p_1 auf $^1/_{16}$ abnehmen, damit das Gleichgewicht bestehen bleibt.

Ein Beispiel, in welchem dieser Fall verwirklicht ist, liegt beim carbaminsauren Ammon vor, das nach der Gleichung

$$2NH^3 + CO^2 \rightleftarrows NH^4.CO^2NH^3$$

entsteht und zerfällt.

Zunächst hat Naumann[1]) nachgewiesen, dass dieser Stoff thatsächlich einen bestimmten Dissociationsdruck besitzt, wenn man ihn im leeren Raume verdampfen lässt. Der Dampf besteht aus den Zersetzungsprodukten ohne nachweisbare Menge des Salzes, wie Naumann durch Messungen der Dampfdichte ermittelte. Sie wurde in zwei Versuchen gleich 25·6 und 25·8 gefunden, während der theoretische Wert für ein Gemenge aus zwei Volumen Ammoniak und einem Volum Kohlendioxyd $^1/_3(2 \times 17 + 44) = 26$ beträgt.

Ferner hat Isambert[2]) Messungen über das Verhalten der Dämpfe des Ammoniumcarbamats gegen das Boylesche Gesetz gemacht und sich überzeugt, dass die Abweichungen von gleicher Grösse und in gleichem Sinne waren, wie die der beiden Gase Ammoniak und Kohlendioxyd. Der Dampf weist sich demnach als ein einfaches Gemenge der Bestandteile aus.

Aus einer grösseren Zahl von Beobachtungen leitete Naumann folgende Tabelle ab, wo die Drucke in cm Quecksilber angegeben sind.

[1]) Lieb. Ann. 187, 48. 1877.
[2]) C. r. 96, 340. 1883.

t	p	t	p	t	p	t	p
−15°	0·26	10°	2·98	26°	9·75	42°	27·8
−10	0·48	12	3·40	28	11·0	44	31·6
− 5	0·75	14	3·90	30	12·4	46	34·8
0	1·24	16	4·65	32	14·3	48	38·8
2	1·57	18	5·37	34	16·6	50	43·3
4	1·90	20	6·24	36	19·1	52	48·5
6	2·20	22	7·20	38	21·9	54	54·5
8	2·57	24	8·48	40	24·8	56	61·4
						58	69·6

letzten Werte sind nach Messungen von Erckmann [1]) ergänzt.

Den Einfluss eines Überschusses eines der Zersetzungsprodukte lierte erst Horstmann.

Da er seine Versuche bei verschiedenen Temperaturen anstellte, ittelte er zunächst den Dissociationsdruck des unvermischten carbinsauren Ammoniaks bei den benutzten Temperaturen. Um die Teilcke p_1 und p_2 aus dem beobachteten Gesamtdruck q zu berechnen, chten wir, dass der Teildruck des Ammoniaks $^2/_3 q$, der der Kohlenre $^1/_3 q$ ist. Es ist daher $p_1^2 p_2$ gleich $^4/_{27} q^3$, indem p_1 den Teilck des Ammoniaks, p_2 den der Kohlensäure darstellt. In der nachtenden Tabelle steht unter p_1 der Teildruck des Ammoniaks, unter der der Kohlensäure, unter q endlich der Druck des carbaminsauren moniaks ohne Beimischung. Darauf folgt das Produkt $p_1^2 p_2$ und Wert $^4/_{27} q^3$, die der Theorie nach gleich sein sollen.

Tabelle 1. Kohlensäure im Überschuss.

Temp.	p_1	p_2	q	$p_1^2 p_2$	$^4/_{27} q^3$
20·4°	3·02	4·89	6·42	44·6	39·3
21·8	2·40	8·18	7·10	47·1	53·3
18·3	1·66	9·58	5·50	26·4	27·7
18·3	1·54	13·00	5·50	30·9	24·7
19·7	1·27	15·52	5·33	25·0	22·5
18·6	1·20	19·14	5·63	27·4	26·5
17·9	1·18	18·15	5·33	25·2	22·5
17·8	1·13	21·20	5·30	27·1	22·1
17·6	1·01	23·35	5·23	23·4	21·3
18·6	0·89	29·31	5·65	28·2	26·8
17·7	0·86	28·89	5·26	21·4	21·5
17·7	0·87	32·02	5·26	24·2	21·5
18·3	0·87	34·50	5·55	26·1	25·4
18·4	0·64	42·00	5·55	17·2	25·4

[1]) Ber. 18, 1154. 1885.

Tabelle 2. Ammoniak im Überschuss.

Temp.	p_1	p_2	q	$p_1^2 p_2$	$^4/_{27} q^3$
21·8°	3·94	1·50	7·09	23·3	33·3
20·6	4·86	1·33	6·53	31·4	41·4
20·8	6·71	0·99	6·62	44·6	43·1
17·7	5·55	0·68	5·26	21·0	21·5
20·8	7·35	0·75	6·62	40·5	43·1
20·8	9·83	0·49	6·62	47·4	43·1
21·7	12·75	0·23	7·04	36·5	51·8

Während die erste Tabelle einigermassen stimmt, zeigt die zweite noch grosse Unterschiede, die zu einem Teil daher rühren, dass die Versuchsfehler wegen der Kleinheit der Werte von p_2 einen übermässig grossen Einfluss gewinnen, zum anderen wohl daher, dass Horstmann die Notwendigkeit, das Volum bei der Druckmessung zu berücksichtigen, noch nicht kannte. Um einen Überblick über die trotzdem unzweifelhafte Bestätigung der Theorie zu geben, teile ich die von Horstmann gegebene Zeichnung mit (Fig. 58), in welcher die Abscissen die

Fig. 58.

Überschüsse von Kohlensäure, bez. Ammoniak darstellen, die Ordinaten den Bruchteil des Dampfdruckes, welchen das carbaminsaure Ammoniak in diesem Überschuss zeigt. Die obere Kurve stellt den theoretischen Einfluss des Kohlensäureüberschusses dar, die untere den des Ammoniaks; die eingetragenen Punkte und Kreuze sind die beobachteten Werte.

Ähnliche Versuche sind später von Isambert[1]) bei höheren Temperaturen ausgeführt worden. Ich stelle die von ihm erhaltenen Zahlen, in gleicher Weise umgerechnet, wie die vorigen, nachstehend zusammen, zunächst für Ammoniaküberschuss.

---

[1]) *C. r.* **93**, 731. 1881.

Temp.	p_1	p_2	q	$p_1^2 p_2$	$^4/_{27}\, q^3$
43·0°	45·9	3·14	34·6	6·61	6·15
46·4	51·3	3·66	42·0	9·63	10·00
50·0	55·2	7·34	51·0	22·36	19·70
51·5	55·7	7·39	55·6	23·0	25·5
53·0	60·1	9·62	60·1	34·7	32·1
55·3	65·6	12·2	67·0	52·5	44·7
57·6	72·4	15·5	76·4	81·2	66·2
61·0	84·0	21·1	94·2	141·1	124·2
64·1	92·8	25·3	113·2	217·8	215·5
Ein Überschuss von Kohlensäure ergab:					
44·7°	11·0	43·7	38·0	5·29	8·15
48·5	15·6	53·2	47·0	12·94	15·41
50·5	17·3	56·9	52·0	17·0	22·9
52·0	20·1	59·1	56·1	23·9	26·2
54·5	25·7	65·0	64·6	42·9	40·0
56·6	29·6	69·2	72·3	60·6	56·1
59·9	39·0	79·0	89·2	120·2	105·4
61·5	43·6	83·8	96·7	159·3	134·3

Auch hier stimmen die beiden letzten Spalten, deren Zahlen der Bequemlichkeit wegen durch 1000 dividiert wurden, annähernd überein, doch zeigen sich die Messungen aus dem gleichen Grunde, wie bei Horstmann, nicht als sehr genau.

Isambert hat zwei Jahre später seine Versuche mit verfeinerten Hilfsmitteln, namentlich in Bezug auf die Erhaltung der Temperatur, wiederholt[1]). Leider hat er diesmal nicht die beobachteten Zahlen gegeben, sondern nur die Werte von q und von $\sqrt[3]{^{27}/_4\, p_1^2 p_2}$, welche der Theorie nach übereinstimmen müssen. Seine Tabelle ist

t	q	$\sqrt[3]{^{27}/_4\, p_1^2 p_2}$ Überschuss 12.9 ccm CO^2	6.1 ccm CO^2	6.0 ccm NH^3	11.4 ccm NH^3	Mittel
34·0°	17·0	17·0	16·5	16·7	18·1	17·1
37·2	21·1	21·1	20·5	20·6	21·6	21·0
39·1	23·4	23·4	22·9	22·9	23·7	23·2
41·8	26·9	27·2	26·8	26·6	27·5	27·0
42·5	28·8	28·9	28·4	28·6	29·2	28·8
43·9	31·4	31·5	31·2	31·4	31·8	31·5
46·9	37·6	37·5	37·2	37·6	37·8	37·5
50·1	45·8	45·3	45·2	45·4	45·5	45·4
52·6	52·6	52·4	52·2	52·4	52·6	52·4

Die Übereinstimmung ist viel besser als früher, namentlich zwischen q und dem Mittel der vier Reihen für $\sqrt[3]{^{24}/_7\, p_1^2 p_2}$. Dabei muss indessen

[1]) C. r. **97**, *1212. 1883.*

berücksichtigt werden, dass bei der oben benutzten Rechenmethode, wo q^3 bestimmt wurde, die prozentischen Fehler sich dreimal stärker geltend machen, als hier bei der Reduktion auf q.

33. **Zwei feste Körper und ein Gas.** Wenn drei Phasen in Gestalt zweier fester Körper und eines Gases vorhanden sind, so haben wir, falls das Gas von unveränderlicher Zusammensetzung ist, ein Gebilde mit einer Freiheit, welches das allgemeine Verhalten derartiger Gebilde mit einer Gasphase, nämlich eine eindeutige Temperatur-Druckkurve aufweisen wird, welche einer gewöhnlichen Dampfdruckkurve einer flüchtigen Flüssigkeit ähnlich ist, und dem gleichen Gesetz über den Zusammenhang des Druck-Temperaturkoëffizienten mit der Reaktionswärme gehorchen wird.

Wie aus dieser Darlegung unmittelbar folgt, gehören zur Definition eines derartigen Gleichgewichts mit einer einzigen Freiheit notwendig zwei feste Körper neben dem Gase oder Dampfe. Dieser Umstand ist sehr lange übersehen worden, und fast durch die ganze Entwicklung dieser Frage zieht sich der Irrtum hin, als käme es nur auf den einen Stoff an, der durch seine Zersetzung das Gas hergiebt, nicht auf den anderen, der dabei entsteht. Es ist dies ein ganz ähnlicher Irrtum, wie er so lange bezüglich der Löslichkeit der Salze bestanden hat, demzufolge versäumt wurde, den besonderen Zustand des festen Salzes anzugeben, in Bezug auf welches die Lösung gesättigt ist, und ohne dessen Kennzeichnung die Bestimmung unvollständig ist. Als Erster, bei welchem Klarheit über diesen Punkt vorhanden ist, muss nach dem Vorgange von van der Waals Bakhuis Roozeboom[1]) (1886) genannt werden; bis zu dieser Zeit, und auch ziemlich lange nachher, sind alle anderen auf diesem Gebiete ausgeführten Arbeiten in dieser Hinsicht unvollständig.

34. **Geschichtliches.** Die Auffassung eines „Zersetzungsdruckes" im Falle einer chemischen Änderung, der dem gewöhnlichen Dampfdruck vollkommen vergleichbar ist, ist auf E. Mitscherlich[2]) zurückzuführen, der ein krystallwasserhaltiges Salz (Glaubersalz) in den leeren Raum eines Barometers brachte, und dessen Dampfdruck wie den einer homogenen Flüssigkeit bestimmte. Eine Hervorhebung dessen, dass es sich hier um einen von einer gewöhnlichen Verdampfung verschiedenen Vorgang handelt, findet sich indessen nicht, und Mitscherlich scheint

[1]) Rec. Pays-Bas 4, 337. 1886 und Zeitschr. f. p[illegible] a 4, 41. 1889. Gibbs wird unzweifelhaft schon früher die richtige [illegible] Frage besessen haben; doch hat er sich nicht ausdrücklich [illegible]

[2]) Lehrbuch I, 565. 1844.

dies nicht sowohl als zweifelhaft, sondern als eines Nachweises nicht mehr bedürftig angesehen zu haben.

Viel später erst ist im Anschlusse an Devilles Untersuchungen über die Dissociationserscheinungen (S. 83) durch Debray[1]) für Calciumcarbonat ein derartiger Satz ausdrücklich aufgestellt worden. Debray erhitzte Kalkspat in einem Porzellangefäss, das mit einem Manometer und einer Quecksilberluftpumpe verbunden war, auf Temperaturen von 350°, 440°, 750° und 920° in den Dämpfen von Quecksilber, Schwefel, Cadmium und Zink[2]). Bei 350° fand keine, bei 440° nur spurenweise Zersetzung statt. Bei 750° entwickelte sich reichlich Kohlendioxyd. Wurde dieses fortgepumpt, so entstand neues, und zwar in solcher Menge, dass sich ein Druck von 8,5 cm Quecksilber herstellte; alsdann hörte die Zersetzung auf. Bei 920° betrug der Druck des Kohlendioxyds 52 cm. Bei diesen Temperaturen kann man Kalk und Kohlendioxyd sowohl trennen, als verbinden. Erhält man den Druck dauernd unter dem angegebenen Werte, so zerfällt das Calciumcarbonat vollständig; bei Drucken darüber wird Kohlendioxyd aufgenommen.

Später hat sich indessen herausgestellt, dass der Zerfall des Kalkspates und seine Rückbildung kein so einfacher Vorgang ist, wie Debray angenommen hatte. Weinhold hat[3]) bei einer Wiederholung der Versuche von Debray nicht dieselben Zahlen, wie dieser finden können, sondern viel grössere erhalten, welche auch nicht konstant waren. Auch hat Raoult[4]) gezeigt, dass Kalk bei Rotglut nur die Hälfte der zur Bildung von normalem Carbonat erforderlichen Kohlensäure schnell aufnimmt, und ein drittes Viertel langsam; das vierte Viertel wird überhaupt in messbarer Zeit nicht aufgenommen. Ferner hängt die Geschwindigkeit der Aufnahme sehr davon ab, auf welche Temperatur der Kalk vorher gebracht war; je stärkere Glut er erfahren hat, um so geringer ist seine Fähigkeit, sich mit Kohlensäure zu verbinden.

Vermutlich hatte Debray von vornherein so viel Kohlensäure entfernt, dass weniger als die Hälfte nachblieb; dann sind die konstanten Zersetzungsdrucke erklärlich.

Genauere Bestimmungen der Dissociationscurve des Calciumcarbonates liegen von Le Chatelier[5]) vor, der die Temperaturen mittels eines

[1]) C. r. **64**, 603. 1867.

[2]) Diese Temperaturen waren damals nicht richtig bestimmt; Cadmium war mit 860° statt 750°, Zink mit 1040° statt 920° in Rechnung gebracht worden.

[3]) Pogg. Ann. **149**, 221. 1879.

[4]) Compt. rend. **92**, 189. 1881.

[5]) Compt. rend. **102**, 1243. 1883.

thermoelektrischen Paares gemessen hat. Die Beobachtungen[1]) sind in der folgenden Tabelle vereinigt.

Temperatur	Druck in cm Quecksilber
547°	2·7
610	4·6
625	5·6
740	25·5
745	28·9
810	67·8
812	76·3
865	113·3

35. **Krystallwasserhaltige Salze.** Debray brachte bald nach der Mitteilung seiner Versuche am Kalkspath eine Reihe analoger Bestimmungen[2]) an einem Material bei, welches viel leichtere Messungen ermöglichte. Es war das ein krystallwasserhaltiges Salz, das gewöhnliche phosphorsaure Natron, $Na^2HPO^4.12H^2O$.

Ähnliche Versuche waren, wie erwähnt, schon von Mitscherlich gemacht worden. Später hatte G. Wiedemann eine Anzahl derartiger Messungen noch vor Debrays Arbeiten ausgeführt; die Ergebnisse wurden aber zuerst an so wenig zugänglicher Stelle[3]) veröffentlicht, dass sie unbekannt blieben. Als dann später[4]) die ausführliche Abhandlung

---

[1]) Le Chatelier bemerkt dazu, dass keineswegs, wenn man das Calciumcarbonat einer Temperatur von 812° aussetzt, wo der Dissociationsdruck gleich dem einer Atmosphäre ist, eine geschwinde Zersetzung eintritt. Vielmehr lässt sich eine solche erst bei viel höherer Temperatur beobachten. Erhitzt man das Calciumcarbonat auf beliebig höhere Temperatur, so zeigt die sich zersetzende Masse immer 925°, welches auch die äussere Temperatur ist, wenn sie nur so hoch ist, dass eine stürmische Zersetzung stattfindet. Auch bei anderen Dissociationserscheinungen lässt sich ein solcher, erheblich über der eigentlichen Zersetzungstemperatur liegender Punkt der stürmischen Zersetzung beobachten, welcher nahezu unabhängig von der Erhitzungstemperatur von der reagierenden Masse angenommen wird. Die Erscheinung hängt wesentlich von der Zersetzungsgeschwindigkeit ab, die mit steigender Temperatur sehr schnell zunehmende Werte erhält, so dass bei einem bestimmten Punkte die durch die schnelle Zersetzung verbrauchte Wärme gerade durch die Umgebung zugeführt wird, um eine stationäre Temperatur zu erhalten. Steigert man die Temperatur aussen, so nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit so rapid zu, dass der Wärmeüberschuss fast vollständig fortgeführt wird, und nur eine geringe thatsächliche Temperaturerhöhung in der Masse erfolgt.

[2]) Compt. rend. **66,** 194. 1868.

[3]) Verh. des naturwiss. Vereins zu Karlsruhe 1866, 3. Heft.

[4]) Pogg. Ann., Jubelbd. 474. 1874. — Journ. f. pr. Chemie (2) **9,** 338. 1874.

erschien, beanspruchte Debray[1]) Wiedemann gegenüber die Priorität, worauf dieser die vorstehenden geschichtlichen Daten gab[2]).

Die Versuche von Debray ergaben, dass das krystallisierte phosphorsaure Natron bei bestimmter Temperatur einen bestimmten Dampfdruck hat, unabhängig von der Menge des verdampften Wassers. Diese Unabhängigkeit dauert indessen nur so lange, bis fünf Mole Wasser verdampft sind; darüber zeigt sich ein viel geringerer Dampfdruck. Debray führt dies darauf zurück, dass nach dem Verdampfen der fünf ersten Wasseratome das Salz $Na^2HPO^4.7H^2O$ entstanden sei, welches man bei Temperaturen über 30° aus der Lösung krystallisiert erhalten kann. Dies ist einigermassen wahrscheinlich, wenn auch nicht bewiesen; ebenso ist die zweite feste Phase im zweiten Gleichgewicht nicht bestimmt. Inzwischen sollen die Zahlen von Debray als geschichtliches Dokument mitgeteilt werden.

Temperatur	p_1	r_1	p_2	r_2
12·3°	0·74 cm	0·694	0·48 cm	0·452
16·3	0·99	0·717	0·69	0·500
20·7	1·41	0·776	0·94	0·517
24·9	1·82	0·777	1·29	0·551
31·5	3·02	0·819	2·13	0·618
36·4	3·95	0·877	3·05	0·678
40·0	5·00	0·901	4·12	0·750

Unter p_1 und p_2 sind die Dampfdrucke des wasserreichen und des wasserarmen Salzes mitgeteilt, unter r_1 und r_2 die Verhältnisse dieser Werte zum Dampfdruck des Wassers bei gleicher Temperatur.

Die Messungen von G. Wiedemann[3]) beziehen sich auf einige Sulfate der Magnesiareihe; ich teile die Zahlen nicht mit, da auch keine Angabe über die Beschaffenheit der unter Wasserverlust entstandenen Produkte vorliegen, die Angaben somit unvollständig sind.

Dagegen ist zu betonen, dass Wiedemann die Unabhängigkeit des Dissociationsdruckes von der relativen Menge der beteiligten Substanzen experimentell prüfte und bestätigte, indem er Sorge trug, dass das Verhältnis der Salzmenge zum Dampfraum in weiteren Grenzen verschieden genommen wurde; er fand für gleiche Temperaturen Gleichheit des Druckes. Ferner hob er hervor, dass ganz andere Druckwerte erhalten werden, wenn noch etwas Mutterlauge in den Krystallen enthalten ist. Im Lichte der gegenwärtigen Auffassung ist dies notwendig,

[1]) Compt. rend. 79, 890. 1874.
[2]) Pogg. Ann. 153, 610. 1874.
[3]) Pogg. Ann., Jubelbd. 444. 1874.

denn wenn statt des Gebildes [höheres Hydrat, niederes Hydrat, Dampf] das Gebilde [höheres Hydrat, gesättigte Lösung, Dampf] vorhanden war, so musste diesem Gleichgewichte, das eine andere Phase enthält, auch ein anderer Dampfdruck entsprechen.

36. **Einwendungen.** Gegen die Ergebnisse von Debray und Wiedemann machten Precht und Kraut[1]) einerseits und A. Naumann[2]) andererseits geltend, dass der Druck nicht von der Menge des Salzes unabhängig sei, und dass sich überhaupt kein konstanter Dissociationsdruck herstellen lasse.

Wiedemann hatte so grosse Salzmengen angewendet, dass in seinen Apparaten die Salze zum Teil weniger als ein Prozent ihres Wassergehaltes verloren; ein Einfluss der Menge wäre daher, selbst wenn er vorhanden war, häufig unmerklich geblieben. Precht und Kraut benutzten deshalb viel weniger Salz, verfielen aber dabei in den Fehler, zu wenig anzuwenden, so dass der Wassergehalt desselben überhaupt nicht ausreichte, um den gebotenen Raum bis zum Maximum des Dampfdrucks auszufüllen. Dadurch ging die vollständige Definition des Gleichgewichtszustandes verloren, denn neben einer einzigen Phase, dem entwässerten Salze, können innerhalb bestimmter Grenzen beliebige Dampfdrucke bestehen.

Naumann, welcher gar keinen konstanten Druck beobachten konnte, hatte seine Versuche so eingerichtet, dass das Eintreten eines solchen auf das äusserste erschwert war[3]). Er arbeitete mit Kupfervitriol und wendete jedesmal ganze Krystalle an, deren Oberfläche relativ sehr klein ist. In dem ziemlich grossen leeren Raume bei 78° verlor zunächst die Oberfläche des Krystalls das Wasser, welches nicht ausreichte, um den Maximaldruck herzustellen. Alsdann begannen die mehr nach innen gelegenen Teile ihr Wasser abzugeben, ein Vorgang, der um so langsamer verlaufen musste, je dicker die äussere entwässerte Schicht wurde. Wenn inzwischen die Temperatur sank, so konnte das Wasser von der kleinen Oberfläche nur unvollkommen aufgenommen werden und der Dampfdruck blieb grösser, als dem Gleichgewicht entsprach. Beide Fehlerursachen lassen ihre Wirkung in dem mitgeteilten sehr ausführlichen Zahlenmaterial erkennen.

Aus einem Versuch[4]) indessen, welchen Naumann mit zerriebenen Krystallen anstellte, hätte er übrigens schon die Umstände erkennen können, unter welchen konstante Werte erhalten werden, denn die

[1]) Lieb. Ann. 178, 129. 1875. [2]) Ber. 7, 1573. 1874.
[3]) Vergl. A. H. Pareau, Wied. Ann. 1, 47. 1877.
[4]) A. a. O. S. 1582

Drucke, welche zwischen 77·8° und 78·3° beobachtet wurden, stimmten innerhalb eines Millimeters überein, mit Ausnahme der ersten Beobachtung, bei welcher der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war. Es handelt sich also bei diesen Beobachtungen um eine ungenügende Berücksichtigung der Geschwindigkeit, mit welcher der Gleichgewichtszustand innerhalb der Fehlergrenzen der Messung erreicht wird.

37. **Versuche von A. H. Pareau.** Die Zweifel über die thatsächliche Konstanz des Zersetzungsdruckes krystallwasserhaltiger Salze wurden durch eine Arbeit von A. H. Pareau[1]) zerstreut. Derselbe brachte eine gewogene Menge krystallwasserhaltigen Salzes in ein Fläschchen, welches durch einen Schliff und einen Dreiweghahn mit dem oberen Teil einer in Millimeter geteilten Messglocke verbunden war. Diese kommunizierte durch einen Gummischlauch mit einem zweiten Gefäss nach Art einer Geisslerschen Quecksilberluftpumpe, so dass man sowohl Druckmessungen vornehmen, wie auch Luft oder Wasserdampf nach Bedarf unter Benutzung des Dreiweghahnes aus dem Fläschchen auspumpen konnte. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte eine gegebene Salzprobe nach Belieben und in gemessener Weise entwässert werden.

Fig. 59.

Die Resultate waren von denen Debrays und Wiedemanns nicht verschieden; der Zersetzungsdruck blieb derselbe, unabhängig von dem zersetzten Anteil. Nur ergab sich beim Strontiumchlorid, $SrCl^2.6H^2O$, nachdem das Wasser bis auf 2 bis $3H^2O$ entfernt war, ein ganz anderer, und zwar viel kleinerer Druck, welcher aber auch seinerseits wieder konstant war. Die beistehende Fig. 59 veranschaulicht dies Verhalten; die Ordinaten sind die Dampfdrucke bei 59·9°, die Abscissen die Mengen des Krystallwassers in Molekeln.

Die Dampfdruckwerte, welche Pareau beobachtete, sind in Fig. 60 dargestellt, deren Abscissen die Temperatur und deren Ordinaten den Druck in cm Quecksilber darstellen. Die Kurve A gilt für Wasser, B für Chlorstrontium mit $6H^2O$, C für Kupfersulfat mit $5H^2O$, D für Uranylsulfat mit $3H^2O$ und E für Chlorbaryum mit $2H^2O$. Pareau vermutet, dass der Zersetzungsdruck wesentlich nur von der Zahl der Krystallwasseratome abhängig ist.

[1]) Wied. Ann. **1**, 39. 1877.

38. **Ammoniakverbindungen von Metallchloriden.** Ein Material, an welchem die Konstanz des Dissociationsdruckes sich leichter als bei wasserhaltigen Salzen beobachten lässt, bot sich Isambert[1]) in den Verbindungen, welche zahlreiche Metallchloride mit gasförmigem Ammoniak eingehen.

Chlorsilber verbindet sich mit Ammoniak über 20° in dem Verhältnis $2AgCl.3NH^3$. Unterhalb 15° erhält man eine doppelt so ammoniakreiche Verbindung, $AgCl.3NH^3$. Beide haben bei konstanter Temperatur einen konstanten Druck, die zweite einen viel grösseren als die erste. Sein Wert ist unabhängig von dem zersetzten Anteil. Wenn man der Verbindung $AgCl.3NH^3$ folgeweise bei konstanter Temperatur Ammoniak entzieht, so stellt sich stets derselbe Druck wieder her, der den beiden festen Phasen $AgCl.3NH^3 + 2AgCl.3NH^3$ angehört, bis die Hälfte alles Ammoniaks entfernt ist, alsdann tritt ein neuer, kleinerer Druck der Phasen $2AgCl.3NH^3 + AgCl$ auf, welcher wieder unverändert bleibt, so lange überhaupt noch Ammoniak genug da ist, um den gegebenen Raum unter diesem Druck zu füllen.

Fig. 60.

Der Zersetzungsdruck der Verbindung $AgCl.3NH^3$ beträgt bei 21° schon 80 cm; die Verbindung kann sich daher bei dieser Temperatur nicht mehr aus Ammoniak unter Atmosphärendruck bilden. Bei 68° erreicht auch die Verbindung $2AgCl.3NH^3$ den Druck der Atmosphäre, und deshalb nimmt Chlorsilber bei dieser Temperatur kein Ammoniak auf.

Ähnlich verhalten sich die folgenden Verbindungen, welche Isambert untersucht hat: $CaCl^2.2NH^3$; $CaCl^2.4NH^3$; $CaCl^2.8NH^3$; $CaJ^2.6NH^3$; $ZnCl^2.6NH^3$ und $ZnCl^2.2NH^3$; $MgCl^2.6NH^3$ und $MgCl^2.3NH^3$; $HgCl.NH^3$.

Charakteristisch verschieden vom Verhalten dieser Verbindungen nach festen Verhältnissen ist das, welches poröse Stoffe, welche Gase adsorbiert haben, aufweisen. Bei Kohle, welche mit Ammoniak beladen

[1]) Compt. rend. 66, 1259. 1868.

isst sich von einem konstanten Druck, der vom Volum unabhängig ichts bemerken; derselbe nimmt bei konstanter Temperatur stetig i dem Masse, wie man Ammoniak entfernt.

Die von Isambert beobachteten Dissociationsdrucke sind nachstehend nmengestellt [1]). Es ist nicht in allen Fällen anzunehmen, dass die ;e Phase immer das ammoniakfreie Chlorid ist, sondern es mögen niedere Ammoniakverbindungen vorkommen; doch liegen keine ıben darüber vor.

$AgCl.3NH^3$		$2AgCl.3NH^3$		$CaCl^2.8NH^3$	
0·0°	29·3	20·0°	9·3	10·4°	23·1
10·6	50·5	31·0	12·5	16·0	32·0
17·5	65·5	47·0	26·8	20·4	39·0
24·0	93·7	58·5	52·8	25·8	54·1
28·0	135·5	69·0	78·6	30·6	60·7
34·2	171·3	71·5	94·6	34·8	87·1
48·5	241·4	77·5	119·8	39·0	108·1
51·5	413·2	83·5	159·3	43·5	145·1
54·0	464·1	86·1	181·3	46·2	155·1
57·0	488·0*	88·5	201·3	53·5	191·6
		103·0	488·0*		

* Das Ammoniak verflüssigt sich.

$CaCl^2.4NH^3$		$CaJ^2.6NH^3$		$MgCl^2.6NH^3$	
10·0°	12·8	108·0°	10·4	117·0°	20·7
11·0	14·5	115·0	13·8	122·0	31·9
26·4	31·8	126·0	17·4	141·0	52·0
37·0	59·1	131·0	21·4	140·0	71·9
46·0	94·3	140·5	36·6	149·0	91·5
53·0	121·8	153·5	58·4	150·0	110·0
		164·0	83·6	152·0	119·9
		172·0	105·4	157·0	141·1
		175·5	128·6		
		183·0	154·2		
		185·5	170·6		

$Cl^2.6NH^3$		$ZnCl^2.4NH^3$		$ZnCl^2.2NH^3$		$HgCl.NH^3$	
;°	8·2	31°	5·7	222°	9·6	163°	29·1
!	10·3	46	10·7	225	13·1	167	35·2
)	12·9	58	17·5	237	23·8	173	43·0
l	25·6	68	29·1	253	57·2	179	54·7

[1]) Ich entnehme die Zahlen einer Abhandlung von Ditte (Encycl. chim. I, 1, la mir das Original nicht zu Gebote steht.

$ZnCl^2.6NH^3$		$ZnCl^2.4NH^3$		$ZnCl^2.2NH^3$		$HgCl.NH^3$	
44·0	34·3	76	43·3	278	84·5	185	66·2
52·5	56·3	82	55·6	297	102·1	189	75·1
60·8	82·8	90	77·1			194	91·4
67·0	104·1	95	93·0			201	105·5
70·5	122·8	100	108·6				
74·0	145·3	109	155·5				
77·5	167·2	112·5	175·0				
78·5	172·2						

Die Kurven verlaufen sämtlich ohne Kreuzungen nahezu parallel zu einander und zu den Dampfdruckkurven flüchtiger Stoffe.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich eine Verbindung $CdSO^4.6NH^3$, welche man durch Überleiten von Ammoniak über Kadmiumsulfat erhält[1]). Der pulverförmige Stoff enthält gewöhnlich viel mehr Ammoniak, als der Formel entspricht, der Überschuss ist aber nur durch Oberflächenwirkung festgehalten. Denn wenn man den Druck bei einer bestimmten Temperatur misst und dann etwas Ammoniak auspumpt, so stellt sich der frühere Druck nicht her, sondern ein kleinerer, und das geht so lange fort, bis der Ammoniaküberschuss entfernt ist. Von diesem Augenblick ab wird der Druck konstant und unabhängig von der entfernten Ammoniakmenge.

39. **Weitere Prüfung des Dissociationsgesetzes.** Die Genauigkeit der Angaben Isamberts ist von Horstmann im Interesse der Dissociationstheorie einer sehr eingehenden Prüfung[2]) unterzogen worden, durch welche jene vollkommene Bestätigung erfahren hat. Insbesondere war ein Versuch beweisend. Es war in zwei Glaskolben Chlorsilber enthalten; in einem war dieses mit Ammoniak gesättigt, im anderen befand sich zunächst kein Ammoniak. Beide Kolben waren mit Manometern versehen und durch eine Röhre mit Hahn verbunden. Durch Erwärmen des Ammoniak enthaltenden Kolbens konnten beliebige Mengen des Gases in den anderen Kolben getrieben werden. Nach dem Übertreten des Ammoniaks und Schliessen des Hahns stellte sich nach kurzer Zeit ein konstanter Druck her, der in beiden gleich war, und dieser Zustand blieb derselbe, bis fast alles Ammoniak in den zweiten Kolben übergetrieben war. Zum Schluss war nur noch 0·02 des Chlorsilber-Ammoniaks unzersetzt geblieben, während der andere Kolben nur einige Prozent unveränderten Chlorsilbers enthielt, ohne dass der Druck in beiden verschieden gewesen wäre.

---

[1]) Isambert, Compt. rend. **70**, 456. 1870.
[2]) Ber. **9**, 749. 1876.

Eine ähnliche Arbeit an krystallwasserhaltigen Salzen ist von J. L. Andreä [1]) durchgeführt worden, und hat das gleiche Resultat ergeben. Die Versuche wurden teilweise mittels eines Tensimeters nach Bremer (s. w. u.) durch unmittelbare Messung des Dampfdruckes von Salzen in verschiedenem Grade der Entwässerung ausgeführt (statische Methode), teils derart, dass zwei Kölbchen mit den zu vergleichenden Salzproben luft- und dampfdicht miteinander verbunden wurden, und nach längerer Aufbewahrung durch Wägung ermittelt wurde, ob und in welchem Betrage Wasser von der einen Probe auf die andere übergegangen war (dynamische Methode).

Die meisten Versuche wurden mit Chlorstrontium ausgeführt, das sich schnell und genau einstellte. Das gewöhnliche Hydrat enthält $6H^2O$, ausserdem besteht eines mit $2H^2O$.

Als beispielsweise ein Kölbchen mit $SrCl^2 + 5{\cdot}8H^2O$ und eines mit $SrCl^2 + 1{\cdot}65H^2O$ mit einander verbunden wurden, gingen in 19 Tagen 0·038 g Wasser von dem ersten in das zweite über, wodurch die Wassergehalte auf 5·42 und $2{\cdot}01H^2O$ übergingen.

Bei weiterer Aufbewahrung blieb das Gewicht während 200 Tagen unverändert, zum Beweise, dass nunmehr beide Gemische vollkommen gleichen Druck besassen. In einem zweiten Falle änderten zwei Proben mit 5·8 und $0{\cdot}6H^2O$ ihr Gewicht gegenseitig während 34 Tagen um 0·191 g auf 4·01 und $2{\cdot}01H^2O$, und blieben dann 150 Tage ohne Gewichtsänderung miteinander im Gleichgewicht.

Dies Gleichgewicht ist nicht von der Temperatur abhängig; zwei Kölbchen, die sich bei 20° ins Gleichgewicht gesetzt hatten, änderten sich auch nicht in 14 Tagen bei 30°.

Zwei Proben, von denen die eine $2{\cdot}6H^2O$, die andere kein Wasser enthielt, kamen in einiger Zeit auf 2·0 und $0{\cdot}137H^2O$ und liessen sich dann während 41 Tagen völlig unbeeinflusst. Also ist das Hydrat mit $2H^2O$ neben einer Spur Anhydrid im Gleichgewicht mit allen wasserärmeren Gemischen bis zum wasserfreien Salz.

Nach der statischen Methode wurde beispielsweise beobachtet:

Temperatur	$SrCl^2 + 5{\cdot}76H^2O$	$SrCl^2 + 2{\cdot}45H^2O$
17·0°	5·27 cm	5·29 cm
33·7	5·38	5·36
45·6	5·47	5·40
56·4	5·57	5·45
41·7	5·40	5·45
18·4	5·29	5·28

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 241. 1891.

Die Zahlen bedeuten Ablesungen an den Skalen der Manometer, die mit den bezeichneten Salzproben verbunden waren. Die Flüssigkeit der Manometer war Öl, die grösste Abweichung entspricht 0·008 cm Quecksilberhöhe, während man den Dampfdruck des Krystallwassers bei den höheren Temperaturen auf 5 bis 10 cm Quecksilber schätzen kann. Die Gleichheit der Dampfdrucke ist demnach auf etwa $^1/_{1000}$ des Wertes erwiesen.

40. **Theorie.** Aus der Gleichung für das Gleichgewicht einer homogenen Gasmischung

$$\frac{b_1^{n_1} b_2^{n_2}}{a^m} = f(t)$$

erhalten wir die für unseren Fall geltende, wenn wir durch die Anwesenheit zweier fester Phasen für zwei gasförmige Bestandteile die Konzentrationen konstant machen. Es sind zwei Fälle möglich, indem entweder b_1 und b_2, oder a und b_1 (oder was dasselbe ist, a und b_2) konstant werden. Indessen führen diese Fälle zu dem gleichen Ergebnis, nämlich dass auch die Konzentration des dritten gasförmigen Bestandteils einen bestimmten Wert annehmen muss, der nur von der Temperatur, nicht aber von den relativen Mengen der drei Stoffe abhängen kann.

Wie dies zu Stande kommt, ergiebt sich aus der genaueren Betrachtung der Reaktionsgleichung. Sei diese $n_1 B_1 + n_2 B_2 = m A$, so mögen die Stoffe B_1 und B_2 in festem Zustande vorhanden sein. Dann werden im Dampfe die Konzentrationen b_1 und b_2 durch die Dampfdrucke beider Stoffe gegeben sein, und durch teilweise Verbindung zwischen ihnen wird eine bestimmte Menge von A entstehen, deren Konzentration a zur Erfüllung der Voraussetzung geringer sein muss, als dem Dampfdruck des Stoffes A im festen (bez. flüssigen) Zustande entspricht. Die Konzentration a der Verbindung ist somit eine ganz bestimmte, nur von der Temperatur abhängige, da die Konzentrationen der Bestandteile b_1 und b_2 dies sind, und a mit ihnen durch die Gleichgewichtsgleichung verknüpft ist.

Ganz dieselben Betrachtungen gelten, wenn die Dampfdrucke von solcher Grösse sind, dass neben der Verbindung A der eine Bestandteil, etwa B_1, in fester Form anwesend ist. Dann ist wieder durch diese die Konzentration a und b_1 in der Gasphase vermöge der allgemeinen Gleichgewichtsgleichung auch die Konzentration b_2 gegeben, und zwar unabhängig von den Mengen der anwesenden festen Phasen.

Das Gesetz, dem dies Gleichgewicht unterliegt, stimmt somit überein *mit dem*, welches für das Gleichgewicht erster Ordnung mit einer

Freiheit entwickelt worden ist (S. 339 und 350), und es mag gleich an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass auch in allen verwickelteren Fällen immer das gleiche Gesetz gilt, wenn durch das Vorhandensein von n + 1 Phasen bei n Bestandteilen die Zahl der Freiheitsgrade auf Eins reduziert wird. Das heisst, es giebt für jede Temperatur eine bestimmte Konzentration in der gasförmigen Phase, bei welcher allein Gleichgewicht bestehen kann; die Veränderung dieser Konzentration mit der Temperatur ist durch eine Formel von derselben Gestalt wie die bekannte Dampfdruckformel mit der Entstehungswärme der Gasphase verknüpft.

Das sind denn auch in der That die Gesetze, welche erfahrungsmässig für den vorliegenden Fall gefunden worden sind. In dem letzterwähnten Zusammenhange ist ausserdem ein wichtiges Kriterium für die Entscheidung der Frage enthalten, ob bei teilweiser Gleichheit der festen Phasen die gasförmigen gleichen Druck, entsprechend gleicher Konzentration aufweisen werden oder nicht; ist die Gasbildungswärme gleich, so sind es auch die Gasdrucke bei übereinstimmenden Temperaturen, sind sie verschieden, so können die Gasdrucke zwar zufällig bei einer bestimmten Temperatur gleich sein, sie sind es dann aber sicher nicht bei allen Temperaturen.

Die oben geschilderte experimentelle Prüfung des Gesetzes hat sich allerdings bisher auf den Fall beschränkt, dass nur einer der vorhandenen Bestandteile flüchtig ist, so dass die Gasphase, praktisch gesprochen, nur aus diesem Bestandteil besteht. Doch muss das gleiche Gesetz auch gelten, wenn beide feste Phasen Dämpfe in merklicher Menge abgeben können, so dass die Gasphase beide Bestandteile neben der Verbindung enthält. Auch dies Gemenge der drei Gase oder Dämpfe hat bei gegebener Temperatur unveränderliche Werte der Einzeldrucke, und daher auch des Gesamtdruckes. Nur hat man in diesem Falle auf den wesentlichen Unterschied zu achten, dass bei veränderter Temperatur jeder der Dämpfe seinem eigenen Temperaturgesetz folgt. Das Verhältnis der drei Bestandteile verschiebt sich mit veränderter Temperatur im allgemeinen gleichfalls, so dass wir hier einen Dampf haben, der zwar dem Dampfdruckgesetz folgt, aber dabei von veränderlicher Zusammensetzung ist.

41. **Der Einfluss der Temperatur.** Wie bei allen Gebilden mit einer Freiheit, die eine Gasphase enthalten, gilt auch für den vorliegenden Fall eed eine Dampfdruckformel von der Gestalt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{VT},$$

oder bei Geltung der Gasgesetze, wenn m Mole Gas bei der Reaktion frei werden,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{mRT^2},$$

wo Q die Reaktionswärme bei der Aufnahme von m Molen Gas durch die festen Stoffe unter konstantem Drucke ist.

Wie der vorliegende Fall der erste war, bei welchem die Geltung eines Gesetzes des konstanten Dissociationsdruckes erkannt worden ist, so war er auch der erste, auf welchen die Gesetze der Thermodynamik und insbesondere die obenstehende Formel angewendet wurde, welche die Temperaturänderung des Dissociationsdruckes mit der Dissociationswärme in Beziehung setzt und die eine aus der anderen zu berechnen gestattet. Das Verdienst, diesen entscheidenden Schritt gethan zu haben, kommt wie erwähnt (S. 111) A. Horstmann zu, an den sich etwas später, aber wohl unabhängig, Peslin und Moutier angeschlossen haben.

Die ersten Versuche, die Gültigkeit der Formel zu erproben, fielen sehr ungünstig aus. Aus den Messungen von Debray (S. 526) berechnete Horstmann[1]) für das Natriumphosphat mit 7 Atomen Wasser die Bindungswärme von 38·7 K, und für das mit 5 Atomen Wasser 14·1 K für das Mol Wasser, während Pfaundler[2]) durch kalorimetrische Messungen 24·0 und 22·3 K fand. Horstmann wies allerdings darauf hin[3]), dass der Fehler wahrscheinlich in der ungenügenden Genauigkeit von Debrays Messungen liegen könne, wo kleine Fehler in den Drucken grosse Abweichungen in den Wärmewerten verursachen, doch wirkte der Widerspruch so abschreckend, dass alles Ernstes die Berechtigung zur Anwendung der Thermodynamik auf chemische Erscheinungen in Frage gestellt wurde[4]).

Die analogen Rechnungen von Horstmann[5]) und Peslin[6]) an Debrays Messungen mit Calciumkarbonat ergeben kaum eine bessere Übereinstimmung. Horstmann berechnete die Dissociationswärme zu 270 K auf ein Mol, während die thermochemischen Messungen 425 K geben. Peslin berechnet 291 und 299 K. Auch diese Zahlen sind nichts weniger als ermutigend. Ebensowenig stimmt die Berechnung der oben erwähnten Dampfdruckmessungen von G. Wiedemann und Pareau (S. 529) mit den Wärmewerten.

---

[1]) Lieb. Ann., Suppl. 8, 125. 1870—72.
[2]) Ber. 4, 773. [3]) Ber. 4, 847.
[4]) Naumann, Ber. 4, 760.
[5]) Lieb. Ann., Suppl. 8, 128. 1870—72.
[6]) Ann. chim. phys. (4) 24, 208. 1871.

42. Versuche von P. C. F. Frowein. Unter solchen Umständen war es ein sehr erwünschter Fortschritt, dass auf Veranlassung und unter Leitung von van't Hoff die Frage experimentell von neuem durch Frowein[1]) bearbeitet wurde. Es galt hierbei vor allem die Dampfdruckmessung zu verfeinern, und dies gelang durch einen von Bremer angegebenen Apparat, Fig. 61. In der Kugel A befindet sich das Salz, in B konzentrierte Schwefelsäure, über der der Wasserdampfdruck Null ist. Die Kugeln werden nach der Füllung zugeschmolzen; in das U-Rohr, das als Manometer dient, kommt Öl, und nachdem man den Apparat fast horizontal gelegt hat, so dass das Öl nach C und D geflossen ist, wird das Ganze luftleer gepumpt und dann bei a abgeschmolzen. Wird nun der Apparat aufgerichtet und in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gebracht, so kann man, nachdem das Gleichgewicht sich hergestellt hat, am Manometer den Wasserdampfdruck ablesen.

Fig. 61.

Was die Berechnung anlangt, so ist in der Formel

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

Q die Bindungswärme von einem Mol gasförmigen Wassers. Subtrahiert man die auf Wasser bezügliche Formel, wo L die Verdampfungswärme des Wassers ist,

$$\frac{d \ln p_w}{dT} = \frac{L}{RT^2},$$

so kommt

$$\frac{d \ln \frac{p}{p_w}}{dT} = \frac{Q-L}{RT^2} = \frac{W}{RT^2},$$

wo $W = Q - L$ die Bindungswärme des flüssigen Wassers ist. Integriert man unter der Voraussetzung, dass W konstant ist, was innerhalb nicht allzu weiter Temperaturgrenzen zulässig erscheint, so folgt

$$W = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2}\left(\ln \frac{p_1}{p_{w_1}} - \ln \frac{p_2}{p_{w_2}}\right).$$

Nach dieser Formel hat Frowein seine Resultate berechnet.

Unter Fortlassung der einzelnen Beobachtungsreihen gebe ich nachstehend die Schlusstabelle der erhaltenen Ergebnisse:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 1, 5. 1887.

Salz	W beob.	W ber.
$CuSO^4.5H^2O$	34·1 K	33·4 K
$BaCl^2.2H^2O$	38·3	38·2
$SrCl^2.6H^2O$	23·4	31·9
$MgSO^4.7H^2O$	37·0	39·9
$ZnSO^4.7H^2O$	34·2	34·4
$ZnSO^4.6H^2O$	21·8	22·8

Die Übereinstimmung der Reihen W beob. und W ber. ist zum Teil vorzüglich, zum Teil mässig; im Falle des Chlorstrontiums ist sie ganz unbefriedigend. Die Ursache hiervon liegt möglicherweise daran, dass das Salz in dem Apparate nicht, wie in der Rechnung angenommen, zu $SrCl^2.2H^2O$ verwitterte, sondern zu dem wasserfreien Salze. Denn der Übergang des höheren Hydrats in das nächst niedere ist kein notwendiger Vorgang, und sind Keime des Bihydrats vermieden, des wasserfreien Salzes aber vorhanden, so erscheint der Übergang in letzteres ganz wohl möglich. Für diese Umwandlung aber beträgt die Wärmetönung nach Thomsen (II, 264) 31·1 K für ein Mol Wasser, was mit der berechneten Zahl 31·9 K ganz gut übereinstimmt.

Im Falle des Zinksulfats wurde ein ähnlicher Einfluss unmittelbar beobachtet. Zwei Apparate gaben ganz verschiedene Drucke; bei der Analyse des Salzes zeigte sich, dass in der einen Probe weniger als $6H^2O$ enthalten waren. Die entsprechende Berechnung der Bildungswärmen ergiebt, wie die Tabelle ausweist, eine befriedigende Übereinstimmung.

43. **Beziehung zwischen den verschiedenen möglichen Dissociationsdrucken.** Halten wir das eben erörterte Beispiel fest, nach welchem wir zwei Hydrate und eine wasserfreie Form haben, die wir mit A_m, A_n und A_o bezeichnen, so können wir fragen, in welchem Verhältnis die zugehörigen Drucke über je zweien dieser Stoffe, also die Drucke p_{mn}, p_{mo} und p_{no} zu einander stehen. Zu dem Zwecke denken wir uns einmal A_m unmittelbar zu A_o entwässert, das andere Mal erst zu A_n, und dieses zu A_o. Da der Anfangs- und Endzustand dieselben sind, so müssen auch die Arbeiten, welche der Stoff A_m bei der Umwandlung in A_o leistet, beiderseits gleich sein.

Um diese Arbeiten zu berechnen, denken wir uns den Wasserdampf, den $A_m + A_n$ bei dem Drucke p_{mn} liefert, bis auf einen bestimmten Druck p isotherm ausgedehnt; die zugehörige Arbeit ist, da m — n Mole Wasserdampf bei diesem Druck abgegeben werden, gleich

$$(m - n) RT \ln \frac{p_{mn}}{p}.$$

An dem nun entstandenen Gebilde $A_n + A_o$ tritt der Druck p_{no} ein und wir haben für die Überführung der übrigen n Mole Wasserdampf auf den gleichen Druck p die Arbeit $n RT \ln \frac{p_{no}}{p}$. Bildet sich andererseits aus dem höheren Hydrat unmittelbar das Anhydrid, so werden m Mole beim Druck p_{mo} ausgegeben, und wir haben die Arbeit $m RT \ln \frac{p_{mo}}{p}$. Zwischen diesen Grössen muss die Gleichung bestehen

$$(m-n) RT \ln \frac{p_{mn}}{p} + n RT \ln \frac{p_{no}}{p} = m RT \ln \frac{p_{mo}}{p}$$

oder

$$p_{mn}^{m-n} \cdot p_{no}^{n} = p_{mo}^{m},$$

welche Beziehung gestattet, aus zwei gemessenen Drucken den dritten zu berechnen.

Eine Prüfung dieser bemerkenswerten Beziehung ist noch nicht vorgenommen worden, da sie, soviel mir bekannt, bisher nicht ausgesprochen worden ist. Nach den oben mitgeteilten Erfahrungen scheint die Auffindung geeigneter Versuchsstoffe (vielleicht eignet sich Chlorstrontium) nicht aussichtslos zu sein[1]).

44. Weitere experimentelle Untersuchungen. Das Gesetz von der Beständigkeit des Dissociationsdruckes ist wiederholt angewendet worden, um die Existenz verschiedener bestimmter Verbindungsstufen bei der folgeweisen Entfernung des flüchtigen Dissociationsproduktes zu erkennen. Auf die entsprechenden Erörterungen von Debray und Isambert

---

[1]) Man gelangt zu der gleichen Formel (die indessen noch einen unbestimmten Faktor enthält), wenn man die Dampfdruckgleichung auf den Fall anwendet. Es gilt

$$\frac{d \ln p_{mn}}{dT} = \frac{Q_{mn}}{(m-n) RT^2}$$

$$\frac{d \ln p_{no}}{dT} = \frac{Q_{no}}{n RT^2}$$

$$\frac{d \ln p_{mo}}{dT} = \frac{Q_{mo}}{m RT^2},$$

wo Q_{mn}, Q_{no}, Q_{mo} die Hydrationswärmen sind, und zwar gilt Q_{mn} für die Aufnahme von $m-n$ Mol Wasserdampf durch das Hydrat $S + nH^2O$ unter Übergang in $S + mH^2O$; Q_{no} und Q_{mo} gelten für die Bildung der Hydrate $S + nH^2O$ und $S + mH^2O$ aus dem Anhydrid S.

Da notwendig $Q_{mn} = Q_{mo} - Q_{no}$, so folgt

$$(m-n)\, d \ln p_{mn} + n\, d \ln p_{no} = m\, d \ln p_{mo},$$

und durch Integration

$$(m-n) \ln p_{mn} + n \ln p_{no} = m \ln p_{mo} + \text{const.}$$

Die Gleichung wird mit der oben gegebenen identisch, wenn man die Konstante gleich Null setzt.

ist bereits (S. 532) hingewiesen worden. Von Hannay[1]) ist die Methode in der Art benutzt worden, dass er die Menge des Krystallwassers bestimmte, welche ein regelmässiger Luftstrom in einer bestimmten Zeit aus einer Salzprobe fortführte. Magnesiumsulfat mit 7 Atomen Krystallwasser verlor zunächst 1·67 % Wasser in der Minute, bei 100°, bis ein Atom Wasser entwichen war; dann betrug der Verlust nur 0·67 % in der Minute, bis das Salz mit 4 Wasser entstanden war. Der weitere Wasserverlust war klein und hörte auf, als $MgSO^4, H^2O$ entstanden war. Auf gleiche Weise ermittelte Ramsay, dass Eisenoxyd und Thonerde keine bestimmten Hydrate bilden, während beim Bleioxyd deren zwei existieren.

Untersuchungen ähnlicher Art sind dann zahlreich, namentlich von H. Lescoeur ausgeführt worden[2]); die Citate finden sich unten angegeben.

In einer ausführlichen, 1888 erschienenen Schrift[3]) geht Lescoeur besonders auf das Verfahren der Bestimmungen ein. Nach einer ausführlichen und nicht immer gerechten Kritik der älteren Methoden schildert er die seinen. Für das statische Verfahren diente der Apparat Fig. 62, der im wesentlichen einen Hofmannschen Dampfdichteapparat darstellt. Der besondere Teil ist eine halbcapillare Röhre, die in dem Barometerrohr nach oben führt, wo sich das Glas mit der zu untersuchenden Substanz auf sie stützt. Unten ist diese Röhre mit einem Dreiweghahn versehen, welcher nach Bedarf deren Inneres mit dem Quecksilber der Wanne zu verbinden, oder davon abzuschliessen gestattet. Der Versuch wird ausgeführt, indem das Röhrchen mit der Substanz eingeführt, und dann die Luft mittelst der Capillare aus dem Barometerrohr ausgepumpt wird. Dann wird der Dampfmantel angeheizt, und da alsdann noch eine weitere Menge anhaftender Luft und Feuchtigkeit zu entweichen pflegt, so wird die Luftpumpe noch einmal bethätigt. Alsdann kann der Quecksilberstand an dem geteilten Barometerrohre abgelesen werden; eine an der Quecksilberwanne angebrachte Schraube dient in gewohnter Weise zur Ablesung der Quecksilberoberfläche in dieser. Soll der Stoff bei verschiedenen Graden der Entwässerung untersucht werden, so kann man nach Beendigung des Versuches wieder die Pumpe wirken lassen und beliebige Mengen Wasserdampf entfernen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1877, S. 381.

[2]) Compt. rend. **96**, 1578. 1833 u. ff. — Ann. chim. phys. (6) **19**, 533. 1890; ib. **21**, 511. 1890; **28**, 237. 1893; (7) **2**, 78. 1894; **4**, 213. 1895; **7**, 416. 1896; **9**, 537. 1896.

[3]) *Recherches* sur la dissociation des hydrates salines. Lille 1888.

Ist der Druck in der Nähe von 76 cm, so dient ein Apparat wie in Fig. 63, bei dem die Quecksilberwanne durch ein verstellbares Standrohr ersetzt ist.

Ausser diesem Verfahren benutzte Lescoeur die Bestimmung des Taupunktes als eine sehr bequeme, aber nicht eben genaue Methode. In ein weitmündiges Glas wurde der zu untersuchende Stoff nebst

Fig. 62. Fig. 63.

einem Thermometer gebracht; ausserdem ragte in das Glas ein dünnwandiges Gefäss mit vergoldetem Silber, das Äther und ein Thermometer enthielt. Mittelst eines Luftstromes, der in Blasen durch den Äther geführt wurde, konnte dieser abgekühlt werden, und man beobachtete die Temperatur, bei der der erste Beschlag auf der polierten Fläche erschien. Entnimmt man den Tabellen über den Dampfdruck des Wassers die den beiden Temperaturen zukommenden Druckwerte, so giebt deren Verhältnis den relativen Dampfdruck der Verbindung an.

Das Verfahren ist nur in Fällen anwendbar, wo der Dampfdruck von dem des Wassers nicht sehr verschieden ist. Lescoeur giebt als Grenze

für die Brauchbarkeit an, dass die Temperaturerniedrigung bis zum Taupunkt 20° nicht übersteigen soll.

Endlich benutzte Lescoeur noch das Verfahren, aus dem gemessenen Volum der Luft, die sich mit Dampf aus der Verbindung gesättigt hatte, und dem durch Absorptionsmittel bestimmten Gewichtsgehalt dieser Luft an Wasserdampf den Dampfdruck in bekannter Weise zu berechnen.

Nach diesen verschiedenen Methoden hat nun Lescoeur eine grosse Anzahl von Stoffen untersucht, und die verschiedenen Hydrate bestimmt, die unter seinen Versuchsbedingungen sich in den Dampfdruckwerten kennzeichneten. Da er auf die notwendige Vollständigkeit in der Definition seiner Gebilde nicht aufmerksam gewesen ist, so ist auf die Ergebnisse an dieser Stelle nicht einzugehen; als Material für zukünftige vollständigere Untersuchungen werden sie gute Dienste leisten.

Das obenerwähnte von Hannay und Ramsay benutzte Verfahren der Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit ist in der Folge von Müller-Erzbach[1]) vielfach in einer Form angewendet worden, bei welcher auf die Anwendung eines Luftstromes verzichtet und der Vorgang der freien Diffusion überlassen wurde. Er brachte in einen Exsiccator über Schwefelsäure eine Anzahl Röhrchen, von denen eines Wasser, die anderen das zu untersuchende Salz enthielten. Die Diffusion des Wasserdampfes erfolgt unter diesen Umständen proportional dem Dampfdruck, proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der Länge der Röhre. Wenn man also Röhren von gleicher Form anwendet, so ist der Gewichtsverlust, welchen ihr Inhalt erfährt, proportional dem Dampfdruck desselben. Dividiert man den Gewichtsverlust z. B. eines krystallwasserhaltigen Salzes durch den, welchen reines Wasser unter genau denselben Umständen erleidet, so giebt der Quotient den relativen Dampfdruck des Salzes. Durch Multiplikation desselben mit dem Dampfdruck des Wassers ergiebt sich der des Salzes.

Die Brauchbarkeit der Methode hängt offenbar davon ab, dass die Geschwindigkeit der Dissociation praktisch unendlich gross gegen die der Diffusion ist, denn nur unter dieser Bedingung ist der relative Wasserverlust ein Mass des Dampfdruckes. In manchen Fällen scheint dies zuzutreffen, wie sich aus den von Müller-Erzbach mitgeteilten Versuchen ergiebt, die dieser infolge von Angriffen[2]) auf seine Methode

---

[1]) Wied. Ann. **23**, 607. 1884; **25**, 357. 1885; **26**, 409. 1885; **27**, 623. 1886, und zahlreiche spätere Aufsätze.

[2]) Lescoeur, Compt. rend. **103**, 931. 1886. — Schultze, Wied. Ann. **31**, 204. 1887 und **32**, 329. 1887.

teilt hat[1]). Indessen liegen auch sicher Fälle vor, wo die Voraus-
ıg nicht zutrifft, und da das Verfahren selbst kaum die Mittel an
and giebt, die guten Fälle von den schlechten zu unterscheiden,
es trotz der bestehenden Einfachheit der Hilfsmittel bedenklich
r Anwendung.

Die Aufzählung der von Müller-Erzbach unter seinen Versuchs-
ınden beobachteten Hydrate bietet ebenso wenig ein allgemeines
esse, wie die der Beobachtungen von Lescoeur.

45. **Verschiedene Dampfdrucke desselben Hydrates.** Als erster,
dem vollständige Klarheit über die Notwendigkeit beider festen
en zur Definition des Gleichgewichts anzutreffen ist, muss wie schon
hnt H. W. B. Roozeboom[2]) genannt werden, der bei Gelegenheit
eingehenden Untersuchung über die Gleichgewichte zwischen Chlor-
um und Wasser experimentell festgestellt hat, dass dasselbe wasser-
ıere Hydrat verschiedene Dampfdrucke ergiebt, je nachdem sich
chiedene niedere Hydrate daneben befinden. Der Fall hat ein be-
leres Interesse dadurch, dass die beiden niederen Hydrate gleiche
ımmensetzung, aber verschiedene Beständigkeit und demgemäss ver-
edenen Einfluss auf den Dampfdruck haben. Sie sind von der Zu-
ımensetzung $CaCl^2, 4H^2O$ und werden von Roozeboom durch die
chen α und β unterschieden; α ist die weniger beständige Verbin-
ıg. Die Dampfdrucke p_α und p_β von $CaCl^2.6H^2O$ mit den Salzen
ınd β sind:

Temp.	p_α $CaCl^2.6H^2O + CaCl^2.4H^2O_\alpha$	$\frac{p_\alpha}{\pi}$	p_β $CaCl^2.6H^2O + CaCl^2.4H^2O_\beta$	$\frac{p_\beta}{\pi}$
−15°	0·027 cm	0·190	0·022 cm	0·153
0	0·092	0·200	0·076	0·165
+10	0·192	0·210	0·162	0·177
+20	0·378	0·212	0·315	0·182
+25	0·508	0·216	0·432	0·185
+29·2	—	—	0·567	0·188
+29·8	0·680	0·218	—	—

Unter p_α/π und p_β/π sind die relativen Dampfdrucke, d. h. die
rhältnisse zum Dampfdruck π des Wassers verzeichnet. Die Tem-
aturen 29·2°, bez. 29·8° sind die Schmelzpunkte der beiden Hydrate.

46. **Eine feste Phase neben Dampf.** In dem Falle, dass neben
er einheitlichen gasförmigen Phase nur eine feste vorhanden ist,

[1]) Wied. Ann. **31,** 1040. 1887; **32,** 325. 1887. — Zeitschr. f. phys. Chemie
113. 1888.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie *4, 41. 1889.* — Rec. Pays-Bas **8,** 55. 1889.

bleibt das Gleichgewicht unbestimmt. Das heisst, es kann neben der festen Phase die gasförmige in innerhalb gewisser Grenzen beliebiger Konzentration bestehen, ohne dass eine Reaktion einzutreten braucht.

Man hat auch hier ein Gebiet stabiler und eines metastabiler, bez. labiler Gleichgewichtszustände zu unterscheiden. So lange die Konzentration der Gasphase unterhalb des Wertes bleibt, der dem Gleichgewicht mit der vorhandenen festen Phase und einer zweiten, die sich bilden könnte, entspricht, ist das Gleichgewicht stabil, denn die Entstehung der zweiten festen Phase würde dem zweiten Hauptsatze widersprechen. Es ist aber ausserdem möglich, dass die Konzentration der Gasphase grösser wird, als die des Gleichgewichts; dann ist der Zustand metastabil, weil die zweite Phase sich zwar bilden könnte, aber nicht notwendigerweise sich bilden muss. Nur wenn ein „Keim" der zweiten festen Phase vorhanden ist, der mit der ersten in unmittelbarer Berührung steht, wird die Umwandlung eintreten und sich so lange fortsetzen, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

Schliesslich kann man erwarten, dass bei weiterer Konzentrationszunahme der Gasphase die metastabile Grenze überschritten wird, und die zweite feste Phase freiwillig entsteht.

Giebt es mehr als zwei feste Phasen, die sich unter den gegebenen Umständen bilden können, so entsteht eine entsprechend grössere Mannigfaltigkeit von stabilen und instabilen Gebieten, die sich ohne Schwierigkeit überblicken lässt.

Um diese Überlegungen sich zu veranschaulichen, denke man sich ein Salz, welches ein oder mehrere Hydrate zu bilden vermag, z. B. das S. 526 erwähnte Binatriumphosphat. Wird das wasserfreie Salz in eine Atmosphäre von Wasserdampf gebracht, deren Druck bei 24·9° weniger als 1·29 cm Quecksilber beträgt, so kann keine Reaktion eintreten. Wird der Dampfdruck des Wassers grösser als 1·29 cm, so kann die Bildung des Salzes mit $7H^2O$ eintreten, sie braucht es aber nicht, und es ist denkbar, dass auch bei höherem Wasserdampfdruck ein beliebig lange dauernder Zustand bestehen bleibt. Wird der Druck weiter gesteigert, so beginnt bei 1·82 cm das Beständigkeitsgebiet des Phasenpaares $Na_2HPO_4.7H^2O$ plus $Na_2HPO_4.12H^2O$ mit den angrenzenden metastabilen Gebieten.

Ebenso braucht umgekehrt, wenn der Druck des Wasserdampfes in Gegenwart des Salzes $Na_2HPO_4.12H^2O$ unter 1·82 cm liegt, nicht notwendig die Bildung der Phase $Na_2HPO_4.7H^2O$ einzutreten, sondern es können metastabile Gleichgewichte bei mehr oder weniger weit darunter liegenden Druckwerten bestehen, die schliesslich freilich in das

labile Gebiet einmünden, wo die Bildung der zweiten Form freiwillig und unwiderstehlich erfolgt.

An experimentellen Thatsachen hierfür ist mir nur eine Beobachtung bekannt, welche Faraday[1]) mitgeteilt hat. Während bekanntlich gewöhnliches Glaubersalz schnell an der Luft verwittert, weil der Dampfdruck der Phasen $Na^2SO^4.10H^2O$ plus Na^2SO^4 viel grösser ist als dem gewöhnlichen Dampfgehalte der Zimmerluft entspricht, so konnte Faraday vollkommen unverletzte Krystalle in einer offenen Schale, nur locker mit Papier bedeckt, beliebig lange aufbewahren, ohne dass Verwitterung eintrat. Solange also die Phase $Na^2SO^4.10H^2O$ allein vorhanden war, konnte auch beim relativ geringen Dampfdrucke des Wassers in der Luft mit einer kleineren Konzentration des Wasserdampfes im Gleichgewichts- oder Ruhezustande sein. Dieser Zustand wird aber im Augenblicke zerstört, wo die kleinste Spur der Phase Na^2SO^4 in Berührung mit $Na^2SO^4.10H^2O$ tritt: dann besteht nur ein möglicher Dampfdruck, und ist er noch nicht erreicht, so verdampft so lange Wasser, oder verwittert das Salz so weit, bis der Gleichgewichtsdruck sich hergestellt hat.

Die Ähnlichkeit mit den Überschreitungserscheinungen der Gleichgewichte besteht also darin, dass auch hier eine mögliche Reaktion (die Verwitterung) ausbleibt, so lange kein „Keim“ der entsprechenden Phase (wasserfreies Salz) zugegen ist, und dass die Reaktion beim Hinzubringen eines solchen Keimes alsbald beginnt.

Eine weitere Ähnlichkeit liegt darin, dass die Wirkung des Keimes eine rein örtliche ist, und Punkt für Punkt von dem Keim aus fortschreitet. Für die Verwitterung krystallwasserhaltiger Salze ist diese Thatsache, allerdings von ganz anderen Gesichtspunkten aus, von Pape[2]) beobachtet und untersucht worden. Schon an früherer Stelle (I, 919) sind die räumlichen Verwitterungsfiguren (Kugeln, ein- und dreiaxige Ellipsoide, je nach dem Krystallsystem) erwähnt und geschildert worden. Dass überhaupt solche Formen entstehen, kann nur begriffen werden, wenn man annimmt, dass die Verwitterung nur an solchen Stellen eintreten kann, wo Hydrat und Anhydrid an einander grenzen, da nur hier die Bedingung des bestimmten Zersetzungsdruckes, die Koëxistenz der beiden festen Phasen gegeben ist. Der homogen gebliebene Teil des Krystalls hat auf diesen Wert ebenso wenig Einfluss, wie der vollständig verwitterte. Wo aber die kleinste Spur Anhydrid in Be-

[1]) Die Notiz findet sich in einem älteren Bande von Poggendorffs Annalen, doch habe ich die Stelle nicht wieder ausfindig machen können.

[2]) Pogg. Ann. **124**, *329. 1865 u. ff.*

rührung mit dem Hydrat vorhanden ist, ist die Gleichgewichtsbedingung durch einen bestimmten Dampfdruck gegeben, und ist die vorhandene Konzentration des Wasserdampfes in der Luft zu klein, so muss die Reaktion eintreten, welche die Herstellung der Gleichgewichtskonzentration bewirkt, d. h. die Verwitterung. Was für den ersten Berührungspunkt galt, gilt für alle folgenden, und das Ergebnis ist ein Verwitterungsellipsoid mit den allgemeinen Symmetrieverhältnissen des vorhandenen Krystallsystems des Hydrats.

Für die entgegengesetzte Überschreitung, dass z. B. ein trockenes Salz in einer Atmosphäre von höherem Dampfdrucke, als der der gesättigten Lösung, nicht zerfliesst, wüsste ich kein wohluntersuchtes Beispiel anzugeben. Bei den Untersuchungen von Müller-Erzbach (S. 542) scheinen derartige Vorgänge gelegentlich aufgetreten zu sein. Doch lassen sich die Mitteilungen kaum in unserem Sinne verwerten, da in den erwähnten Arbeiten die Notwendigkeit, für die Dampfdrucke krystallwasserhaltiger Salze zwei feste Phasen zu definieren, nicht ausgesprochen ist, und auch nicht in der Versuchsanordnung bewusst zur Geltung kommt. Eine auf den Punkt gerichtete Untersuchung würde wahrscheinlich bald derartige Fälle kennen lehren.

Es ist vielleicht nützlich, darauf hinzuweisen, dass der eben betrachtete Fall mit dem S. 503 u. ff. erörterten äusserlich insofern übereinstimmt, als hier wie dort eine feste Phase neben einer gasförmigen vorliegt. Der Unterschied besteht darin, dass die dort angenommene Möglichkeit einer Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Gasphase hier ausgeschlossen sein soll. Dadurch ist eine Freiheit mehr gegeben, und es folgen die geschilderten Eigentümlichkeiten.

47. Zwei oder ein fester Körper. Lässt man in den bisher betrachteten Fällen die Gasphase verschwinden, so gewinnt das Gebilde aus zwei festen Körpern einen zweiten Freiheitsgrad, dergestalt, dass bei gegebener Temperatur noch der Druck innerhalb gewisser Grenzen beliebige Werte annehmen kann, ohne dass eine Änderung des chemischen Zustandes eintritt. Die beiden festen Stoffe verhalten sich jeder, als wenn der andere nicht vorhanden wäre, und bemerkenswerte Eigentümlichkeiten sind nicht hervorzuheben.

Das gleiche gilt für das dreifach freie Gebilde aus einem festen Körper allein.

Doch ist zu erwähnen, dass die Freiheit dieser Gebilde nicht unbegrenzt ist. Im allgemeinen giebt es nach oben und nach unt[illegible] stimmte Werte von Druck und Temperatur, bei welchen ne[illegible] auftreten und die vorhandenen die unstetige Umwandl[illegible]

„kondensierten“ Gebilde eigen sind, erleiden. Über diese Grenzen hinaus ist zwar das Bestehen jener Gebilde noch möglich, doch nur im metastabilen Zustande, hinter welchem das labile Gebiet und damit die Notwendigkeit der Umwandlung auftritt. Freilich kann die Geschwindigkeit dieser Umwandlung auch im labilen Gebiete so gering sein, dass uns der Körper praktisch als stabil erscheint.

48. **Drei feste Körper und ein Gas.** Wird durch die Hinzunahme eines weiteren festen Stoffes die Zahl der Phasen auf vier vermehrt, so liegt keine Freiheit mehr vor, und es giebt nur ein bestimmtes Paar von Werten des Druckes und der Temperatur, bei welchen das Gebilde bestehen kann. Geht man von diesem Punkt zu höheren Temperaturen, so verschwindet eine Phase, und zwar die, durch deren Verschwinden die grösste Entropiezunahme, d. h. die grösste Wärmeaufnahme erfolgt; umgekehrt verhält es sich bei der Temperaturerniedrigung. Geht man andererseits von diesem Punkt zu höheren Drucken, so verschwindet diejenige Phase, durch deren Verschwinden die grösste Volumabnahme erfolgt und umgekehrt.

Durch diese Eigenschaft erweist sich ein solches Gebilde dem ganz ähnlich, welches durch die Koëxistenz dreier Phasen bei einem Bestandteil entsteht (S. 428). Giebt es dort einen „dreifachen Punkt“, so hat man bei zwei Bestandteilen einen vierfachen, von dem es hier je nach der Zusammensetzung aus gasförmigen, festen und flüssigen Phasen neun verschiedene Fälle geben kann.

Von diesen möglichen Fällen betrachten wir als den theoretisch einfachsten zunächst den aus drei festen Phasen und einer gasförmigen.

49. **Der vierfache Punkt als Durchschnittspunkt der p-t-Kurven.** Ebenso wie der dreifache Punkt als der Durchschnitt der Zustandskurven zweier Gebilde mit je einer Freiheit erschien (wobei die dritte Zustandskurve notwendig auch durch den Durchschnitt der beiden ersten gehen musste), so wird man jeden vierfachen Punkt als einen Durchschnittspunkt zweier Zustandskurven auffassen können, welche zwei monovarianten dreiphasigen Gebilden angehören. Auch wird man verlangen können, dass die Zustandskurven der beiden anderen möglichen dreiphasigen Gebilde unter einander und mit den genannten den gleichen Durchschnittspunkt aufweisen müssen, so dass für alle vier monovarianten Gebilde die Zustandscurven sich in einem und demselben Punkte schneiden.

Ähnliche Erwägungen gelten natürlich auch für Gebilde aus drei und mehr Bestandteilen.

Um eine Anschauung für den zunächst zu betrachtenden Fall zu haben, dass drei feste Phasen e_1, e_2, e_3 und eine Dampfphase d vorliegen, denken wir uns drei verschiedene Salzhydrate neben Wasserdampf. Dann werden die Gebilde $e_1 e_2 d$ und $e_2 e_3 d$ je eine besondere Dampfdruckkurve haben, und diese Kurven werden sich an einem bestimmten Punkte schneiden; die zugehörigen Werte von Temperatur und Druck sind die, bei welchen beide Gebilde, $e_1 e_2 d$ und $e_2 e_3 d$, d. h. insgesamt die vier Phasen e_1, e_2, e_3 und d neben einander bestehen können. Die Betrachtung jedes anderen Kurvenpaares führt zu demselben Ergebnis, und da es für das Zustandekommen des Gleichgewichts der vier Stoffe keinen Einfluss haben kann, von welcher ursprünglichen Anordnung man ausgegangen ist, so folgt, dass alle möglichen vier Kurven sich in demselben Punkte schneiden müssen.

Von den betrachteten Kurven sind drei Dampfdruckkurven, und eine ist eine der Eiswasserkurve analoge für das Gleichgewicht $e_1 e_2 e_3$, bei welchem eine sehr grosse Änderung des Druckes nur eine sehr geringe Änderung der Temperatur hervorruft und umgekehrt, und die daher fast parallel der Druckaxe verläuft.

Es seien beispielsweise drei feste Hydrate $A.mH^2O$, $A.nH^2O$ und $A.rH^2O$ gegeben; m sei der kleinste Wert (gegebenenfalls auch Null), r der grösste. Damit ein Gebilde aus den drei Hydraten mit Wasserdampf im Gleichgewicht sein kann, muss die Gesamtzusammensetzung der drei festen Phasen in Bezug auf den Wassergehalt zwischen mH^2O und rH^2O liegen, und beim Durchschreiten des Übergangspunktes verschwindet eine der drei festen Phasen auf Kosten, bez. zu Gunsten der anderen.

Die Umwandlung wird stets der Formelgleichung

$$(n-m)\,A.rH^2O + (r-n)\,A.mH^2O \rightleftarrows (r-m)\,A.nH^2O$$

entsprechen, welche besagt, dass das höchste und niedrigste Hydrat zum mittleren zusammentritt. Ob mit steigender Temperatur der Vorgang von links nach rechts, oder von rechts nach links erfolgt, hängt davon ab, welches das Zeichen der Wärmetönung ist; es findet wie immer der mit Wärmeverbrauch verbundene Vorgang statt, und man wird a priori nicht sagen können, ob die Bildung des mittleren Hydrats aus den beiden äusseren Wärme entwickelt oder verbraucht. Dem entsprechend werden wir zwei Fälle zu unterscheiden haben, je nachdem mit steigender Temperatur die Gleichung vorwärts oder rückwärts zu lesen ist.

Ferner aber treten zwei verschiedene Fälle ein, je nachdem die durchschnittliche Zusammensetzung der Gesamtmenge der festen Phasen,

die wir mit $A . xH^2O$ bezeichnen, derart ist, dass $m < x < n$, oder $n < x < r$ ist; dass x zwischen m und r liegen muss, ist bereits oben bemerkt worden. Im ersten Falle reicht die Wassermenge nicht aus, um alles Salz ins mittlere Hydrat zu verwandeln; um so weniger ist es möglich, dass sich ein Gemenge aus dem mittleren und dem höheren Hydrat bildet. Vielmehr sind nur die Paare $A . mH^2O + A . nH^2O$ und $A . mH^2O + A . rH^2O$ möglich.

Liegt dagegen x zwischen n und r, so ist mehr Wasser vorhanden, als für das mittlere Hydrat erforderlich ist, und es ist nicht möglich, dass das Paar $A . mH^2O + A . nH^2O$ sich bildet; vielmehr sind nur die Paare (nr) und (mr) in leicht verständlicher Bezeichnung möglich.

Während also im ersten Falle das niedrigste Hydrat beiden Paaren emeinsam war, ist es im zweiten Falle as höchste, niemals aber das mittlere. etzteres entsteht oder verschwindet elmehr jedesmal beim Durchgang durch n Übergangspunkt.

Die beistehende Fig. 64 giebt von esen Verhältnissen eine Anschauung. ie drei Phasen m, n, und r ergeben ei Paare, mn, mr und nr, welchen dem eine bestimmte Dampfdruckkurve ι', bb', cc' zukommt. Im Übergangs-ınkte o schneiden sich diese drei urven; gleichzeitig teilt der Punkt o de dieser Kurven in einen stabilen und einen metastabilen, bezw. bilen Teil, und wenn nichtstabile Zustände vermieden werden, so uss die Dampfdruckkurve eines der (sich umwandelnden) Gebilde aus vei Teilen bestehen, die bei o so zusammentreffen, dass sie einen nach ıten offenen stumpfen Winkel bilden.

Fig. 64.

Solcher Möglichkeiten sind drei vorhanden, nämlich aob', aoc' und ɔc'. Von diesen ist aber eine auszuschliessen, da die drei Kurven-ɾbindungen den Umwandlungen

mn in mr
mr in nr
mn in nr

tsprechen, von denen die letzte, wie eben dargelegt, unmöglich ist. nachdem die Phasenpaare mn und mr, bez, mr und nr den Kurven n links nach rechts oder umgekehrt zugeordnet sind, ergeben sich die r Fälle, welche eben *dargelegt worden* sind.

Durch den Durchschnittspunkt der drei Dampfkurven geht noch die vierte p-t-Kurve of, welche sich auf drei feste Phasen ohne Dampf bezieht, und von der bereits oben die Rede war.

Was hier der Anschauung wegen an Hydraten dargelegt worden ist, gilt natürlich für jedes andere Gebilde zweiter Ordnung mit drei festen Phasen. Stets wird die Zusammensetzung der letzteren so beschaffen sein, dass man eine von ihnen durch Zerlegung in die beiden anderen ohne Rest umwandeln kann; diese Phase übernimmt dann die Rolle des „mittleren" Hydrats, d. h. sie tritt nur an der einen Seite der Umwandlungsgleichungen auf.

Die experimentelle Untersuchung eines hierher gehörigen Falles liegt in der Litteratur noch nicht vor.

50. **Erörterung eines besonderen Falles.** Einige weitere Betrachtungen lassen sich an den Fall knüpfen, dass eine der festen Phasen einen Bestandteil allein enthält. Zu diesem Zwecke kann man sich das Gleichgewicht Eis, Salzhydrat und wasserfreies Salz (oder niedrigeres Hydrat) neben Wasserdampf vergegenwärtigen. Machen wir die meist zutreffende Annahme, dass Eis plus Anhydrid sich unter Wärmeentwicklung in das Hydrat verwandeln, so wird dieses unterhalb des Umwandlungspunktes beständig sein, und oberhalb dieses unter Wärmeabsorption in Eis plus Anhydrid übergehen. Der Übergangspunkt ist dann die Temperatur, bei welcher die Dampfdruckkurve des Eises mit der Dampfdruckkurve des Gebildes Anhydrid plus Hydrat zum Schnitt kommt, und zwar liegt bei niederen Temperaturen diese Kurve tiefer, bei höheren die Eiskurve, Fig. 65.

Fig. 65.

Verfolgt man die Analogie mit dem eben erörterten allgemeinen Beispiele der drei Salzhydrate, so wird man auch hier zwei Fälle unterscheiden, je nach dem sich das Anhydrid oder das Eis bezüglich des Verhältnisses, in welchem beide zum Hydrat zusammentreten, im Überschuss befindet. Wir haben demgemäss auf beiden Seiten des Übergangspunktes

I. Eis + Anhydrid = Hydrat + Anhydrid.
II. Eis + Anhydrid = Hydrat + Eis.

Nur im ersten Falle findet ein Schneiden der Dampfdruckkurven statt, weil links die Verdampfungswärme des Wassers aus Eis, rechts die aus dem Hydrat die Neigung der Dampfdruckkurve bestimmt. Im zweiten Falle verdampft dagegen beiderseits nur Eis, die Dampfdruckkurve ist nur die des Eises und geht stetig durch den Übergangspunkt.

Der scheinbare Widerspruch, der hierin gegen den Satz liegt, dass im allgemeinen die Übergangspunkte als Durchschnitte entsprechender Dampfdruckkurven gekennzeichnet sind (vgl. z. B. S. 548), hebt sich durch folgende Betrachtung. Entzieht man dem Gebilde I links Wasserdampf, und verdichtet diesen in Berührung mit dem Gebilde I rechts, so verschwindet links Eis, während rechts Hydrat entsteht. Das übergeführte Wasser erleidet somit eine Änderung seines Zustandes, welche einer Arbeitsleistung entspricht, und demnach ist der Dampfdruck charakteristisch für die Verschiedenheit der beiden Gebilde. Führen wir aber das Gleiche an II aus, so verschwindet links Eis, und es entsteht rechts gleichfalls Eis. Die Menge der festen Phasen kommt für das Gleichgewicht nicht in Betracht, die Überführung entspricht keinem Arbeitsunterschied und folglich kann auch kein Dampfdruckunterschied vorhanden sein, da ein solcher einen Arbeitsunterschied ergeben müsste. Der Dampfdruck des Wassers ist für diese Art des Überganges nicht charakteristisch.

Dagegen würde, wenn das Salz flüchtig wäre, sein Dampfdruck am Übergangspunkt bei II einen Knick aufweisen, bei I aber nicht. Dies umgekehrte Verhalten ergiebt sich aus ganz ähnlichen Betrachtungen, die nicht wieder entwickelt zu werden brauchen. Nun wird man jedenfalls auch dem Salze einen, wenn auch unmessbar geringen Dampfdruck zuschreiben müssen; man kommt also zu dem Ergebnisse, dass von den beiden Stoffen, die sich am Gleichgewicht beteiligen, entweder der eine oder der andere, je nach dem vorhandenen Überschuss, beim Übergangspunkte einen Knick in der Dampfdruckkurve aufweisen wird. Es wird also auch der Gesamtdruck (Druck des Wasserdampfes plus Druck des Salzdampfes) in jedem Falle einen Knick beim Übergangspunkte haben, und damit ist die vollständige Analogie mit dem Gleichgewicht erster Ordnung hergestellt.

51. **Drei feste Phasen.** Wird aus dem Gebilde dreier fester Phasen mit Dampf der letztere fortgelassen, so gewinnen wir wieder einen Freiheitsgrad. Dieser kennzeichnet sich wieder dadurch, dass die Möglichkeit des Gleichgewichts nicht mehr auf einen bestimmten Wert von Druck und Temperatur beschränkt ist, sondern es sind innerhalb gewisser Grenzen beliebige Drucke und Temperaturen möglich, doch so,

dass zu jedem Druck eine bestimmte Temperatur gehört, und umgekehrt.

Das hier auftretende Gleichgewicht hat die grösste Ähnlichkeit mit dem erster Ordnung zwischen zwei nicht dampfförmigen Phasen, also zwischen festem und flüssigem Körper oder zwischen polymorphen Formen. Stellt die Formel $A + B \rightleftarrows C$ eine Reaktionsgleichung zwischen lauter festen Körpern dar, so giebt es für jeden Druck nur eine bestimmte Temperatur, bei welcher alle drei Stoffe neben einander bestehen können. Erhöht man bei diesem Druck die Temperatur, so geht von den beiden möglichen entgegengesetzten Reaktionen die vor sich, welche Wärme verbraucht, und zwar vollständig, so dass eine der drei Phasen verschwindet und ein Gebilde mit zwei Freiheiten entsteht. Umgekehrt erfolgt bei Temperaturerniedrigung die entgegengesetzte, mit Wärmeentwicklung verbundene Reaktion bis zum Verschwinden einer Phase.

Von den Vorgängen mit Phasen veränderlicher Konzentration (Gasen und Lösungen) unterscheiden sich die hier erwähnten dadurch, dass definitionsgemäss die Zusammensetzung der Phase nicht als Veränderliche auftreten kann. Dadurch tritt einerseits diese Zusammensetzung nicht in die variablen Gleichgewichtsbedingungen ein; das Gleichgewicht findet entweder gar nicht, oder in allen beliebigen Verhältnissen der beteiligten festen Stoffe statt. Andererseits kann eine Änderung einer der Veränderlichen (Druck oder Temperatur) nicht wie in jenen Fällen durch eine teilweise erfolgende Reaktion so kompensiert werden, dass dadurch ein den veränderten Bedingungen entsprechendes neues Gleichgewicht entsteht, sondern die möglichen Reaktionen sind nur vollständige, bei denen mindestens einer der beteiligten festen Stoffe zum Verschwinden gebracht wird.

Infolge dieser Eigentümlichkeiten hat van't Hoff (S. 153) die Gebilde aus Stoffen unveränderlicher Konzentration „kondensierte Systeme", und den Temperaturpunkt, bei dem in ihnen die vollständige Reaktion eintritt, den Übergangspunkt genannt. Je nachdem den Gebilden keine Freiheit mehr zukommt, oder sie einen Freiheitsgrad besitzen, ist der Übergangspunkt entweder ein absolut bestimmter Punkt, oder eine Funktion des Druckes. Ist mehr als eine Freiheit vorhanden, so kann von einem Übergangspunkt nicht mehr die Rede sein.

Solche „kondensierte Systeme" sind uns beim Gleichgewicht erster Ordnung bereits entgegengetreten, und die charakteristische Vollständigkeit der Reaktion im einen oder anderen Sinne hat sich als Kennzeichen sowohl der polymorphen Umwandlung, wie der Schmelzung und Erstarrung herausgestellt. Da in jenem Falle auch die flüssigen Phasen

definitionsgemäss von konstanter Zusammensetzung sind, so sind beim Gleichgewicht erster Ordnung Flüssigkeiten unbeschränkt fähig, sich am Aufbau kondensierter Systeme zu beteiligen. Bei Gleichgewichten höherer Ordnung können wir diese Voraussetzung nicht mehr machen, und es muss daher ausdrücklich ausgesprochen werden, dass hier Flüssigkeiten sich an kondensierten Systemen nur dann beteiligen können, wenn durch die möglichen Reaktionen ihre Zusammensetzung nicht geändert wird, d. h. wenn sie für keinen der entstehenden oder verschwindenden Stoffe als Lösungsmittel dienen können.

52. **Vier feste Phasen.** Gebilde aus vier festen Phasen zweier Bestandteile, die demgemäss keinen Freiheitsgrad haben und nur bei einer bestimmten Temperatur unter einem bestimmten Druck bestehen können, sind experimentell bisher noch nicht beobachtet worden. Von ihrer Entstehungsweise kann man sich folgendermassen Rechenschaft geben.

Es sei o ein vierfacher Punkt aus drei festen Phasen und einer gasförmigen, beispielsweise aus drei Hydraten neben Wasserdampf. Nun können viele Stoffe mehr als drei Hydrate bilden. Tritt ein viertes Hydrat $A.sH^2O$ bei irgend einer anderen, z. B. höheren Temperatur auf, so wird dort eines von den bisherigen Hydraten (z. B. $A.mH^2O$) nicht mehr existieren können, da sonst fünf Phasen bei zwei Bestandteilen vorhanden wären. Es wird sich dort ein zweiter vierfacher Punkt ausbilden, in welchen sich wieder drei Dampfdruckkurven und die p-t-Kurve o′f′ des „kondensierten“ Gebildes kreuzen; die Kurven werden den Paaren nr, ns, rs und dem kondensierten Gebilde nrs entsprechen.

Fig. 66.

Nun kann es geschehen, dass die beiden Kurven of und o′f′ der kondensierten Gebilde eine solche Lage haben, dass sie sich bei steigendem Drucke nähern und sich schliesslich schneiden[1]). Der Schnittpunkt stellt dann Druck und Temperatur dar, bei welchen die beiden Gebilde mnr und nrs mit einander im Gleichgewicht sind, d. h. bei welchen die vier festen Phasen m, n, r, s neben einander bestehen können.

[1]) Die andere Lage würde einen Schnittpunkt bei grossen negativen Drucken ergeben.

Die experimentelle Bearbeitung eines solchen Falles ist bisher noch nicht versucht worden.

Hiermit haben wir die Betrachtung sämtlicher Fälle abgeschlossen, bei denen flüssige Phasen nicht beteiligt sind. Letztere bieten die grösste Verwickelung und waren daher bis jetzt ausgeschlossen. Wir gehen nunmehr zu ihrer Betrachtung über.

B. Gleichgewichte mit Flüssigkeiten.

53. **Das Henrysche Gesetz.** Beim Gleichgewicht einer flüssigen und einer gasförmigen Phase beginnen wir mit dem wichtigen Grenzfall, dass chemische Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Gas ausgeschlossen ist. Dann erfolgt nur eine Lösung des Gases in der Flüssigkeit, sowie eine des Dampfes im Gase, und es stellt sich ein zweifach freier Gleichgewichtszustand heraus, in welchem für jede Temperatur noch der Druck beliebig bestimmt werden kann, von dem dann die Zusammensetzung abhängig ist, bezw. wo eine vorgeschriebene Zusammensetzung durch Herstellung eines passenden Druckes erzielt werden kann.

Das hier auftretende Gleichgewichtsgesetz ist bereits früher als das Absorptionsgesetz von Henry (I, 613) ausgesprochen worden; es besagt, dass für jede Temperatur das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Gasphase und in der flüssigen Lösung konstant ist.

Die verschiedenen Versuche, durch die das Gesetz bestätigt worden ist, sind bereits mitgeteilt worden. Hier ist zunächst ein wichtiger Schluss aus der Form des Gesetzes zu ziehen.

Da für Gase die wirksame Menge der Konzentration proportional ist, andererseits die Konzentration der Gasphase und die des gelösten Gases in der flüssigen Phase nach dem Henryschen Gesetz gleichfalls proportional sind, so folgt auf Grund des Gesetzes von der gegenseitigen Vertretbarkeit koëxistierender Phasen, dass auch in Lösungen die wirksame Menge der Konzentration proportional ist. Es ist sofort hinzuzufügen, dass dies Gesetz nur für verdünntere Lösungen, so weit das Henrysche Gesetz und die Gasgesetze gültig sind, Anwendung findet.

Der vom Henryschen Gesetz unabhängige experimentelle Nachweis von der Gültigkeit dieses Gesetzes ist bereits in der Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten erbracht worden, und in der That beruht die Kenntnis der allgemeinen Gesetzmässigkeiten in der chemischen Kinetik und Statik auf dieser Voraussetzung und hat sich geschichtlich an dem Studium der gelösten Stoffe, nicht der gasförmigen, ent-

wickelt. Dadurch ist gleichzeitig der Nachweis erbracht, dass die zufällige Eigenschaft, eine gasförmige Phase bei mittleren Temperaturen und Drucken bilden zu können, nicht massgebend für die Gültigkeit dieses allgemeinen Gesetzes gelöster Stoffe ist.

54. **Beziehung zu den Gesetzen des osmotischen Druckes.** Es ist gleichfalls schon dargelegt worden, dass die Betrachtung des osmotischen Druckes gelöster Stoffe noch eine Anzahl weiterer Übereinstimmungen zwischen ihnen und den Gasen ergeben hat, so dass van't Hoff für jene ein gleichlautendes Gesetz $pv = RT$ mit gleichem Wert der Konstanten R hat aufstellen können. Mit Hilfe des Henryschen Gesetzes lässt sich, wie van't Hoff gezeigt hat, die Notwendigkeit dieser Übereinstimmung beweisen, wenn man die Proportionalität zwischen Konzentration und osmotischem Druck voraussetzt. Alsdann gilt für Lösungen bei konstanter Temperatur die Beziehung $p'/c' = \text{const.}$ und, da die Konzentration umgekehrt proportional dem Volum ist, auch $p'v' = C'$. Dadurch wird die Arbeit bei der unendlich kleinen isothermen Volum- und entsprechenden Druckänderung gleich $C' d \ln p'$, wo die gestrichelten Buchstaben sich auf die Lösung beziehen. Für Gase ist das Element der isothermen Arbeit gleich $RT d \ln p$; haben wir demnach Gas und Lösung im Gleichgewicht, so verlangt das Gesetz der virtuellen Energieänderung die Gleichung:

$$C' d \ln p' = RT d \ln p.$$

Nun kann man das Henrysche Gesetz in der Form $p = \beta p'$ schreiben, wo β die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit bedeutet, da der osmotische Druck proportional der Konzentration ist. Aus $p = \beta p'$ folgt $dp = \beta dp'$ und durch Division mit der ersten Gleichung $\frac{dp}{p} = \frac{dp'}{p'}$ oder $d \ln p = d \ln p'$. Damit ergiebt sich aber:

$$C' = RT,$$

d. h. für die gerade herrschende Temperatur ist die Konstante des osmotischen Gesetzes gleich dem Produkt der Gaskonstante mit der absoluten Temperatur. Da ferner die Ableitung für jede beliebige Temperatur gilt, indem die von der Temperatur abhängige Löslichkeit β aus der Formel herausfällt, so muss C von der Form $R'T$ sein, woraus $R' = R$ folgt.

Man kann, wenn man will, dies Ergebnis in der Gestalt aussprechen, dass die meisten gelösten Stoffe (über die Ausnahmen vgl. I, 731) in der Lösung dasselbe Molekulargewicht haben, wie in Gasgestalt. Gegen diese Formulierung ist eingewendet worden, dass ein solcher Satz nicht bewiesen *werden könne. Hält man* sich an die energetische Definition

der Molekulargrössen als der Stoffmengen, für welche die Konstante R in dem Gesetz $pv = RT$ gleiche Werte besitzt, so bleibt ersichtlicher Weise nichts hypothetisches und zweifelhaftes in dem Ausspruche nach, dass die Molekulargrösse im gasförmigen und gelösten Zustande denselben Wert hat. Zweifel sind allerdings vorhanden, wenn man als Molekulargewicht das „Gewicht des kleinsten Theilchens Materie, das eine selbständige Existenz besitzt“ auffasst; dann aber liegt die Unsicherheit nicht erst bei der Übertragung dieses Begriffes auf gelöste Stoffe, sondern bei dem Begriffe selber.

55. **Dampfdruck der lösenden Flüssigkeit.** Wenn die Flüssigkeit einen messbaren, eigenen Dampfdruck hat, so ist die aufgelöste Gasmenge nicht mehr dem Gesamtdrucke proportional, sondern nur dem Teildrucke des Gases, der sich nach Abzug des Dampfdruckes der Flüssigkeit vom Gesamtdrucke ergiebt.

Dieser Theildruck ist gewöhnlich so berechnet worden, dass man den der Temperatur entsprechenden Dampfdruck der reinen Flüssigkeit in Rechnung setzte. Für den Fall sehr wenig löslicher Gase und nicht grosser Drucke ist diese Rechnung, wenn auch nicht prinzipiell richtig, so doch praktisch zulässig. Für eine strengere Rechnung kommen noch zwei Umstände in Betracht, welche den Dampfdruck des Lösungsmittels beeinflussen, und zwar im entgegengesetzten Sinne.

Zunächst übt das über der Flüssigkeit stehende Gas auf diese eine Pressung in dem S. 362 definierten Sinne aus, wodurch der Dampfdruck erhöht wird, und zwar proportional der Pressung.

Ferner aber erleidet das Lösungsmittel nach den allgemeinen Lösungsgesetzen eine Dampfdruckverminderung durch den aufgelösten Stoff.

Der erste Einfluss ist von der Natur des Gases unabhängig und für verschiedene Gase bei gleichem Drucke gleich. Der zweite hängt von der Natur des Gases insofern ab, als durch diese die Löslichkeit bestimmt ist; für äquimolekulare gelöste Mengen wird auch dieser Einfluss gleich für verschiedene Gase.

Für den ersten Einfluss war die relative Beeinflussung durch die folgende Formel (S. 364) gegeben:

$$\frac{\pi - p}{p} = \frac{P\varphi}{RT},$$

wo π der Dampfdruck der gepressten, p der ungepressten Flüssigkeit, P die Pressung, d. h. der Druck des fremden Gases, und φ das Molekularvolum der Flüssigkeit ist.

Andererseits ist die Dampfdruckerniedrigung durch die aufgelöste Gasmenge nach folgender Betrachtung zu finden.

Ist β die Löslichkeit des Gases, d. h. das von der Volumeinheit des Lösungsmittels aufgenommene Volum, p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p_g der der mit dem Gase gesättigten Lösung, so ist die relative Dampfdruckverminderung:

$$\frac{p - p_g}{p} = \frac{n}{N},$$

wo n die Molekelzahl des gelösten Stoffes, N die des Lösungsmittels (I, 717) in einer gegebenen Menge der Lösung ist. Sind φ und V die Molekularvolume von Lösung und Gas bei dem vorhandenen Drucke des Gases, so ist das von der Volumeinheit gelöste Gasvolum β und die Molekelzahlen sind $N = \frac{1}{\varphi}$ und $n = \frac{\beta}{V}$. Daraus folgt:

$$\frac{p - p_g}{p} = \frac{\beta\varphi}{V},$$

oder bei Einführung von $V = \frac{RT}{P}$

$$\frac{p - p_g}{p} = \frac{\beta\varphi P}{RT}.$$

Die relative Dampfdruckverminderung durch die Löslichkeit des Gases ist sonach proportional dem Druck des Gases P und der „molekularen Löslichkeit“ $\beta\varphi$, d. h. dem von einem Mol des Lösungsmittels aufgenommenen Gasvolum.

Vergleicht man beide Formeln für die Dampfdruckbeeinflussung, so ergiebt sich, dass die Vermehrung des Druckes vermöge der Pressung gleich der Verminderung durch die Auflösung wird, wenn $\beta = 1$ ist, d. h. wenn das von der Flüssigkeit gelöste Gasvolum gleich dem Volum der Flüssigkeit ist. Im übrigen bleibt ein Überwiegen der Dampfdruckverminderung für $\beta > 1$, eines der Dampfdruckvermehrung für $\beta < 1$ nach.

Das Ergebnis ist schon von W. Gibbs (S. 133) gefunden und ausgesprochen worden. Versuche zu seiner Prüfung liegen noch nicht vor.

56. **Teilweise chemische Wirkung.** Wir wollen nun den Fall annehmen, dass zwischen dem Gase und dessen Lösungsmittel ein chemischer Vorgang stattfindet, so dass sich ein Teil des Gases in einen anderen Stoff umwandelt. Dann werden wir den Satz aufstellen[1]), dass

---

[1]) Fernet, *Compt. rend. 46, 620. 1858.*

der umgewandelte Anteil für das Henrysche Gesetz nicht mehr in Betracht kommt, dieses vielmehr nur für den nicht umgewandelten Anteil gültig ist. Nennen wir g die Gesamtkonzentration des aufgenommenen Gases und b die des veränderten Anteils, so ist g — b die Konzentration des unveränderten Anteils, und nur diese kann der Konzentration γ der Gasphase proportional gesetzt werden. Es gilt demnach:

$$g - b = l \cdot \gamma,$$

wo l, die Löslichkeit des unverändert bleibenden Anteils, noch eine Funktion der Temperatur ist.

Zwischen g und b besteht nun eine Beziehung, welche von der Beschaffenheit der zwischen dem Gase und seinem Lösungsmittel stattfindenden Reaktion abhängig sein wird. Diese Reaktion lässt sich allgemein in der Form schreiben:

$$mG + nL \rightleftarrows r_1 C_1 + r_2 C_2 + \cdots,$$

wo G ein Mol des Gases, L eines der Flüssigkeit, C eines des Produktes und m, n und r die kleinstmöglichen Molekularkoëffizienten bedeuten. Auf der rechten Seite erscheinen mehrere Glieder, da mehrere Produkte nebeneinander entstehen können. Ein Gleichgewicht bei einem solchen Vorgange wird der Formel entsprechen:

$$c_g^m \cdot c_L^n = k \left[c_c^r\right],$$

wo c_g und c_c die Konzentrationen des gelösten Gases, des Lösungsmittels und des Produktes sind. Die Klammer [ ] soll bedeuten, dass der eingeschlossene Wert ein Produkt aus mehreren übereinstimmend gebauten Gliedern sein kann. Von diesen können wir in erster Annäherung c_L konstant setzen, so dass wir haben:

$$c_g^m = k' \left[c_c^r\right].$$

Nun ist die Konzentration c_g des unveränderten Gases gleich g — b angenommen, die des umgewandelten gleich b. Daraus folgt:

$$(g - b)^m = k' \left[b^r\right].$$

Eliminiert man mittels dieser Gleichung b aus der ersten Gleichung, so erhält man die Beziehung zwischen der Gesamtmenge g des gelösten Gases und der Konzentration γ in der Gasphase. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die entstandene Verbindung gelöst bleibt.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn m = 1 ist und nur eine Verbindung entsteht, so dass in der Klammer [ ] nur ein Faktor enthalten ist, für den wir auch noch r = 1 annehmen; n kann dagegen einen von Eins verschiedenen Wert haben. Dann ist:

$$g - b = k'b, \qquad b = \frac{g}{k' + 1}$$

und damit aus der ersten Gleichung:

$$g = \left(1 + \frac{1}{k'}\right) l \gamma.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass auch in diesem Falle das Henrysche Gesetz bestehen bleibt. Der Fall tritt z. B. ein, wenn das Gas mit dem Lösungswasser ein Hydrat von der Formel $G + nH^2O$ bildet.

Denn wird die Gleichung in der Form

$$\frac{g}{\gamma} = \left(1 + \frac{1}{k}\right) l$$

geschrieben, so sieht man, dass gegenüber dem einfachen Henryschen Gesetz $\frac{g}{\gamma} = l$ ein formaler Unterschied nicht besteht, indem nur statt der wahren Löslichkeit $l = \frac{g - b}{\gamma}$ die scheinbare Löslichkeit $L = \frac{g}{\gamma}$, d. h. das Verhältnis der gesamten (umgewandelten und unverändert gebliebenen) von der Volumeinheit der Lösung aufgenommenen Gasmenge zur Konzentration in der Gasphase sich als Konstante ergiebt. Eine Möglichkeit, diesen Fall von dem der Lösung ohne Verbindung zu unterscheiden, besteht nicht, so weit das Henrysche Gesetz in Betracht kommt, wenigstens innerhalb der Grenze, für welche die Veränderung des Lösungsmittels durch die Bildung der Verbindung vernachlässigt werden kann.

57. **Der allgemeinere Fall.** Nimmt man den allgemeineren Fall, dass mehrere Molekeln des Gases eine Verbindung mit dem Lösungsmittel eingehen, so hat man aus $g - b = l\gamma$ und $(g - b)^m = k'b^r$ alsbald

$$l\gamma = k'^{\frac{1}{m}} . b^{\frac{r}{m}} \quad \text{und} \quad g = l\gamma + \sqrt[r]{\frac{l^m \gamma^m}{k'}}.$$

Hieraus ergiebt sich, dass g und γ einander nicht mehr proportional bleiben, sondern die absorbierte Gesamtmenge g wächst schneller, als die Konzentration γ des Gases, oder als dessen Teildruck. Schreibt man die Gleichung in der Gestalt

$$\frac{g}{\gamma} = L = l + \sqrt[r]{\frac{l^m \gamma^{m-r}}{k'}},$$

so sieht man, dass $\frac{g}{\gamma}$ oder die scheinbare Löslichkeit L als Funktion von γ in rechtwinkligen Koordinaten sich nicht mehr als eine Parallele zur γ-Axe darstellt, sondern als eine sich mit wachsendem γ von

der γ-Axe entfernende oder ihr nähernden Kurve, je nachdem $m > r$ oder $r > m$ ist.

Nur im Falle, dass $r = m$ ist, erhalten wir $g = l\gamma + \sqrt[r]{\frac{l^m}{k'}}$ und

$$\frac{g}{\gamma} = L = l + \sqrt[r]{\frac{l^m}{k'}}.$$

Auf der rechten Seite ist nun γ verschwunden, die Kurve in γ und L wird eine Gerade und es tritt wieder die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes ein. In Worten heisst dies: Wenn durch die Reaktion des Gases auf das Lösungsmittel ebensoviel neue Molekeln entstehen, als Gasmolekeln verschwinden, so bleibt das Henrysche Gesetz gültig. In einem solchen Falle würde sich auch bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung, oder allgemein bezüglich des osmotischen Druckes die verdünnte Lösung so verhalten, als wäre das Gas ohne jede chemische Änderung gelöst.

Man darf also aus der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes in einem bestimmten Falle nicht schliessen, dass das Gas ohne chemischen Vorgang gelöst wird, sondern nur, dass, falls ein chemischer Vorgang stattfindet, dieser die Bedingung $r = m$ erfüllt.

58. **Vermehrung der Molekelzahl.** Nehmen wir nun an, dass bei der Einwirkung des Gases auf das Lösungsmittel die Zahl der Molekeln sich vermehrt, indem z. B. elektrolytische Dissociation eintritt, so haben wir die Gleichungen:

für das Gas: $g - b = \gamma . l$,
für die Lösung: $g - b = k' b^n$.

Aus ihnen folgt zunächst $\gamma l = k' b^n$. Hier besteht also eine einfache Beziehung zwischen der Gaskonzentration und der umgewandelten Menge des gelösten Gases. Im Falle der binären elektrolytischen Dissociation beispielsweise ist $n = 2$, und wir haben

$$\gamma l = k' b^2.$$

Da b die Konzentration der Ionen darstellt, der auch die elektrische Leitfähigkeit der (verdünnten) Lösung proportional ist, so folgt, dass die elektrische Leitfähigkeit im Falle des Gleichgewichts eines elektrolytisch spaltbaren Gases mit dem Lösungsmittel der Quadratwurzel aus der Konzentration oder auch aus dem Teildruck der Gasphase proportional ist.

Dies Gesetz erinnert an die angenäherte Beziehung, dass bei wenig dissociierten Stoffen die molekulare Leitfähigkeit der Quadratwurzel aus der Verdünnung oder dem Volum proportional ist. Schreibt man

diese Formel auf Konzentrationen der beteiligten Stoffe um, so erhält man in der That einen übereinstimmenden Ausdruck[1]). Indessen besteht der wesentliche Unterschied, dass jene Formel nur angenähert für wenig dissociierte Elektrolyte Geltung hat, während die hier aufgestellte allgemeiner gültig ist; sie enthält an Vernachlässigungen nur die Nichtberücksichtigung des Einflusses der gelösten Ionen auf die Konstante des Henryschen Gesetzes. Die Quelle der Einfachheit dieser Beziehung ist der Umstand, dass durch das Henrysche Gesetz der nichtdissociierte Anteil des gelösten Gases dem Gasdrucke proportional gehalten wird, und nicht der gesamte; der dissociierte Anteil aber ist eine viel einfachere Funktion des nicht dissociierten Teils, als der Gesamtmenge.

Eliminiert man b aus den Gleichungen, so folgt:

$$g = \gamma l + \sqrt{\frac{\gamma l}{k}}; \quad \frac{g}{\gamma} = L = l + \sqrt{\frac{l}{k\gamma}}.$$

Beim Vergleich dieser Formel mit dem einfachen Henryschen Gesetz $\frac{g}{\gamma} = l$ ergiebt sich, dass das Verhältnis zwischen aufgenommener Gasmenge g und Konzentration der Gasphase γ oder die „scheinbare" Löslichkeit L nicht mehr konstant ist, sondern mit γ wechselt. Die Formel giebt für die Koordinaten L und γ die Gestalt einer rechtwinkligen Hyperbel, deren Asymptoten die Linien $\gamma = 0$ und $L = l$ sind. Für grosse Gaskonzentration γ, bezw. für grossen Druck des Gases wird das unter dem Wurzelzeichen stehende Glied klein, und die scheinbare Löslichkeit L nähert sich der wahren l; für kleine Gaskonzentration wird dagegen das Wurzelglied immer grösser, um für $\gamma = 0$, $L = \infty$ zu geben. Je kleiner also die Konzentration der Gasphase wird, um so grösser wird die scheinbare Löslichkeit. Das Verhalten ist gerade das umgekehrte von dem Falle, dass mehrere Gasmolekeln in der Lösung zu einem Komplex zusammentreten, denn dann hat L für kleine γ seinen kleinsten Wert und nimmt gleichzeitig mit γ zu (S. 559). Man kann auf diese Weise aus den Abweichungen vom Henryschen Gesetz Schlüsse auf die in der Lösung stattfindenden Vorgänge ziehen.

Die eben entwickelten Beziehungen ergeben, dass es viel schwerer sein muss, die letzten Anteile eines Gases, das der elektrolytischen

---

[1]) Die Leitfähigkeitsformel $\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} = kv$ ist (II, 668) aus der Konzentrationsformel $\frac{d^2}{e-d} = k$ entstanden, wo e die Gesamtkonzentration des Elektrolyts, d die des dissociierten Anteils ist. So lange d klein gegen e ist, kann man für e—d einfach e setzen, und hat dann die mit der oben gegebenen übereinstimmende Formel $ke = d^2$.

Dissociation fähig ist, seiner wässerigen Lösung zu entziehen, als die eines indifferenten Gases von gleicher Löslichkeit bei mittleren Drucken. Wenn auch manche qualitative Erfahrung dafür spricht, so liegt auch (z. B. in dem verhältnismässig zugänglichen Fall des Schwefelwasserstoffs) noch kein quantitativer Nachweis für die geschilderte Abweichung vom Henryschen Gesetz vor. Im Gegenteil hat Schönfeld bei seinen Bestimmungen der Absorptionskoëffizienten des Schwefelwasserstoffs die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes auch für niedrige Drucke behauptet.

Schwefelwasserstoff wäre im übrigen das geeignetste Beispiel für den vorliegenden Fall. Zwar pflegt man dies Gas als eine zweibasische Säure, H_2S, aufzufassen; indessen liegt eine ganze Anzahl von Gründen für die Annahme vor, dass die Dissociation in wässeriger Lösung nach dem Schema $H_2S \leftrightarrows H^{\cdot} + HS'$, also wie bei einer einbasischen Säure stattfindet. Die zweite Stufe der Dissociation ist bei einer so schwachen Säure wie Schwefelwasserstoff so gering, dass sie weit ausserhalb des Gebietes des hier messbaren liegt.

Die Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr, HJ würden auch hier zu nennen sein. Doch ist ihre Dissociation und ihre Löslichkeit viel zu gross, als dass die einfachen Gesetze für sie Geltung behalten könnten.

59. **Gleichzeitige Hydratation und elektrolytische Dissociation.** Ein wenig verwickelter liegt der Fall beim Ammoniak, dem Kohlen- und Schwefeldioxyd, indem beide eben erörterten Vorgänge gleichzeitig eintreten. Das gelöste Gas verbindet sich mit Wasser zu einem Elektrolyt, und dieser zerfällt in Ionen. Wir haben für diesen Fall den veränderten Anteil b als aus zwei Teilen bestehend anzusetzen, dem nicht dissociierten und dem dissociierten Hydrat. Nennen wir letzteren d, so gelten für den einfachsten Fall folgende Gleichungen:

$$g - b = l\gamma$$
$$g - b = k'(b - d)$$
$$\frac{d^2}{b - d} = k'',$$

von denen die erste das Henrysche Gesetz, die zweite die Hydratbildung und die dritte die Dissociation ausdrückt. Durch Substitution von $g - b$ aus der ersten und von $b - d$ aus der dritten Gleichung folgt $l\gamma = \frac{k}{k''} d^2$. Aus $l\gamma = \frac{k'}{k''} d^2$ folgt zunächst $d = \sqrt{\frac{k'' l\gamma}{k'}}$; aus $d^2 = k''(b - d)$ folgt $b = d + \frac{d^2}{k''}$ und mit $g - b = l\gamma$ folgt $g - d - \frac{d^2}{k''} = l\gamma$. Wird der Wert von d, bezw. d^2 substituiert, so erhält man die von b und d freie Gleichung:

$$g = l\gamma\left(1 + \frac{1}{k'}\right) + \sqrt{\frac{k''l\gamma}{k'}} = l\gamma\left(1 + \frac{1}{k'} + \sqrt{\frac{k''}{k'l\gamma}}\right),$$

welche die Beziehung zwischen der Gaskonzentration γ und der gesamten Menge des gelösten Gases g darstellt.

Wie man sieht, findet auch in diesem Falle keine Proportionalität zwischen g und γ statt, sondern die Form der Gleichung ist der für die Dissociation ohne Hydratation gültigen ganz ähnlich. Auch hier ergiebt $L = \frac{g}{\gamma}$ gegen γ ausgesetzt eine Hyperbel, deren Asymptoten einerseits die L-Achse, andererseits die Gerade $L = l\left(1 + \frac{1}{k}\right)$ sind. Wesentlich ist zu bemerken, dass in dem von γ freien Gliede nur die Hydratationskonstante k, in dem mit γ behafteten Quadratwurzelgliede dagegen beide Konstanten enthalten sind. Daraus folgt, dass wenn man die eine dieser Konstanten unabhängig (z. B. durch Leitfähigkeitsmessungen) bestimmt, man die andere aus passenden Messungen über die Absorptionsgrössen ableiten kann.

60. **Beispiele**. Fälle, in denen die hier gemachten Voraussetzungen erfüllt sind, liegen beim Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Ammoniak vor. Die hier in Betracht kommenden Reaktionen sind

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3; \quad H_2CO_3 = H^{\cdot} + HCO_3',$$
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3; \quad H_2SO_3 = H^{\cdot} + HSO_3',$$
$$NH_3 + H_2O = NH_4OH; \; NH_4OH = NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Am Kohlendioxyd scheinen bisher Abweichungen vom Henryschen Gesetz bei geringen Gasdrucken nicht bemerkt worden zu sein. Dies liegt daran, dass die Dissociation der Kohlensäure und daher auch die Konstante k'' so klein ist, dass auch γ sehr kleine Werte annehmen muss, damit das Glied unter dem Wurzelzeichen seinen Einfluss im Sinne einer Abweichung von dem Absorptionsgesetz geltend machen kann. Dagegen sind solche Abweichungen, und zwar im erwarteten Sinne, bei den beiden anderen Gasen in sehr ausgeprägter Weise beobachtet worden. Zwar hatten Carius und Schönfeld (I, 621) die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für diese beiden Stoffe nachweisen zu können geglaubt; doch zeigten später Roscoe und Dittmar[1]), Sims[2]) und Watts[3]), dass bedeutende Abweichungen vorhanden sind. Und zwar, was den damaligen Anschauungen wenig entsprach, gerade bei geringeren Drucken weit erheblicher, als bei grossen.

[1]) L. A. **112**, 349. 1859.
[2]) L. A. **118**, 345. 1861.
[3]) L. A., Suppl. **3**, 227. 1865.

Die Prüfung dieser Messungen von den hier gegebenen Gesichtspunkten aus ergiebt zunächst qualitativ eine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie. In Fig. 67 und 68 sind die von Sims gezeichneten Kurven wiedergegeben, welche die Löslichkeit als Funktion des Druckes darstellen; Fig. 67 gilt für Schwefeldioxyd, Fig. 68 für Ammoniak. Man erkennt alsbald, dass die Abweichungen um so grösser werden, je geringer der Gasdruck, oder die diesem proportionale Konzentration γ wird; die Kurven zeigen eine ausgeprägte Tendenz, gegen die Ordinatenachse asymptotisch zu verlaufen. Dies ist genau, was die Formel erwarten lässt. Schreibt man sie auf die Gesamtlöslichkeit $L = \frac{g}{\gamma}$ um, so hat man

$$L = l\left(1 + \frac{1}{k'} + \sqrt{\frac{k''}{k' l \gamma}}\right);$$

in diesem Ausdruck ist für grosse γ der Wurzelausdruck klein, wächst aber mit abnehmendem γ und wird für $\gamma = 0$ unendlich gross. Das von der Theorie verlangte asymptotische Ausgehen der Kurve zur Ordinatenachse $\gamma = 0$ ist also vorhanden. Ebenso ist der allgemeine Charakter der Hyperbel gut ausgeprägt. Dass auch der zweite Arm nicht vollständig horizontal wird, ist wohl wesentlich auf den Umstand zurückzuführen, dass die bei grösseren Drucken beobachteten Löslichkeitswerte bereits zu recht konzentrierten Lösungen gehören, für welche man die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes kaum mehr erwarten darf.

Was die Verwertung der Beobachtungen zur Ermittelung der in der Formel auftretenden Konstanten anlangt, so soll hier nur bemerkt werden, dass eine eingehende Untersuchung der obwaltenden Verhältnisse eben im Gange ist, nach deren Abschluss ein vollständigeres Material für den Zweck vorhanden sein wird.

Ein bemerkenswerter Schluss ist schliesslich noch zu erwähnen, wenn er auch eigentlich in ein späteres Kapitel gehört. Wenn man in dem Lösungswasser einen starken Elektrolyten auflöst, welcher mit dem dissociierten Anteil des gelösten Gases ein Ion gemeinsam hat, wird später darzulegenden Gesetzen gemäss die Dissociation des Gases bis zur Unmerklichkeit zurückgedrängt werden können, und die reine Lösungserscheinung bleibt übrig. Es ist also zu erwarten, dass in Ammoniaksalz- oder Alkalilösungen Ammoniak, in sauren Sulfiten oder verdünnten starken Säuren, wie die Hologenwasserstoffsäuren, Schwefeldioxyd die Abweichungen bei geringen Drucken nicht zeigen wird.
ist zu erwarten, dass Elektrolyte, welche kein
halten, keinen Einfluss auf die Abweichur

Fig. 67.

Fig. 68.

Schlussfolgerungen sind interessant genug, um zu einer experimentellen Prüfung einzuladen.

61. **Übersättigte Gaslösungen.** Wird die Konzentration, bei welcher die gasgesättigte Flüssigkeit mit der überlagernden Gasschicht im Gleichgewicht ist, in der Flüssigkeit überschritten, so ist die Gaslösung übersättigt. Sie scheidet dann keineswegs mit Notwendigkeit das überschüssige Gas freiwillig aus; vielmehr treten in diesem Falle Übersättigungserscheinungen so leicht ein und bleiben so lange bestehen, dass man ihnen experimentell überall begegnet. An der Oberfläche einer solchen übersättigten Gaslösung beginnt allerdings sofort ein Diffusionsvorgang, durch welchen das Gas aus der Flüssigkeit in den Gasraum tritt, und dort den Druck (oder das Volum) vergrössert. Im Innern der Flüssigkeit dagegen findet keine freiwillige Bildung von Gasblasen statt, solange nicht die Übersättigung gross ist, und die Flüssigkeit bleibt dauernd übersättigt.

Man wird also auch für diese Art der Übersättigung zwei Gebiete anzunehmen haben: Das metastabile, in welchem die Übersättigung nur durch einen „Keim“ aufgehoben werden kann, und das labile, in welchem sie freiwillig aufhört. Nur tritt hier die bemerkenswerte Thatsache auf, dass jeder gasförmige Stoff als Keim wirkt, und in seiner Umgebung die Übersättigung aufhebt. In solchem Sinne (vgl. S. 388) ist jedes Gas mit jedem anderen isomorph.

Überlegt man, dass beim Überleiten eines beliebigen fremden Gases über eine mit einem bestimmten Gase gesättigte Lösung der Teildruck dieses Gases sehr klein gemacht werden kann, so sieht man, dass übersättigte Gaslösungen ausserordentlich leicht entstehen. Man bemerkt die Thatsache der Übersättigung in solchen Fällen gewöhnlich gar nicht, da unter solchen Umständen von einer plötzlichen Entwicklung des Gasüberschusses nicht die Rede ist, vielmehr etwa hineingebrachte Bläschen fremder Gase sich nur sehr langsam vergrössern.

Nur wenn die Übersättigung verhältnismässig gross ist, beginnt der Zustand wirklich labil zu werden, indem sich Bläschen freiwillig bilden. Versuche über die Grenze beider Zustände scheinen noch nie angestellt worden zu sein.

62. **Geschichtliches.** Die ältesten Beobachtungen über die Erscheinungen übersättigter Gaslösungen rühren von dem wunderlichen Pester Chemieprofessor Winterl her, von dessen Arbeit
Geschichte der Chemie[1]) eine ergötzliche Schi

[1]) Bd. 2, S. 282.

rend die Nachprüfung seiner experimentellen Behauptungen durch die zeitgenössischen Chemiker überall ergaben, dass es sich um missverstandene oder übertriebene Auffassungen an sich bekannter und gewöhnlicher Erscheinungen handelte, stand anderseits Winterl wegen der naturphilosophischen Fassung seiner Ansichten in grossem Ansehen bei dem ähnlich gesinnten Naturforscher seiner Zeit, insbesondere in Deutschland.

Eine grosse Rolle in den Angaben Winterls spielte die Andronia, eine mit merkwürdigen Eigenschaften behaftete Erde, die auf verschiedene Art aus roher Pottasche hergestellt werden sollte, und die sich später als ein Gemisch von Kieselsäure und Thonerde erwies. Eine der Darstellungsmethoden bestand darin, dass man die Pottasche mit Kohlensäure (zu Bicarbonat) sättigen und dann so durch verdünnte Säure zersetzen sollte, dass keine Kohlensäure entweicht.

Der ebenfalls stark naturphilosophisch gesinnte dänische Physiker und Chemiker Oerstedt, der wiederholt für Winterl eintrat, nahm diese für jene Zeit sehr auffallende Angabe auf, und überzeugte sich durch eigene Versuche[1]), dass der Versuch in der That gelingt.

„In ein nicht zu enges Cylinderglas goss ich eine (mit Kohlensäure gesättigte) Kaliauflösung, und liess hierauf, mit Hülfe eines mit einem Filtrum versehenen gläsernen Trichters verdünnte Salzsäure tropfenweise hineinfallen, dass sie mitten auf die Oberfläche der Kalilösung und mit der möglichst geringsten Fallhöhe fiel. In dem Augenblicke, da der Säuretropfen die Auflösung berührte, entwickelten sich einige wenige Luftblasen, darauf kräuselte sich die Flüssigkeit von der Oberfläche abwärts, so wie es sonst stattfindet, wenn sich zwei Flüssigkeiten vermischen; etwas unter der Oberfläche zeigten sich wieder einige wenige Luftblasen, und hierauf ging die Wallung aufwärts. Bald kam eine ganze Lage Säure über der Auflösung zu stehen. Wenn ich nun alles ruhig liess, bemerkte man beinahe gar keine Luftentwicklung; die wenigen Luftblasen, die aufstiegen, kamen von den Stellen, wo die Berührungsfläche der Säure und des Alkali an das Glas stiess; aber auch diese Wirkung wurde nur an den ungleicheren Stellen des Glases bemerkt. Nach und nach nahm der Umfang der oberen Lage zu, und endlich wurde alles vermischt. Nun stiegen wohl einige Luftblasen vom Boden auf, aber einem lebhaften Aufbrausen sah dies so wenig ähnlich, dass es eher den Luftentwicklungen, welche schwache galvanische Batterien im Wasser hervorbringen, glich.... Es schien, dass eine Säure keine

[1]) Gehlens *Journ. f. Chemie und Physik*, **1**, 276. 1806.

Luftentwicklung aus einem kohlensauren Alkali hervorbringen könnte, wenn nicht die Vermischung beider in Berührung mit einem festen Körper steht.... Sobald ich einen festen Körper, einen Platindraht, eine Glasstange, ein Stück Siegellack, eine Schreibfeder darin eintauchte, so wurde alsbald Luft entwickelt, die sich in vielen kleinen Blasen an den festen Körper setzte und von da aus entwickelt wurde. Sobald der feste Körper herausgenommen wurde, so hörte das Aufbrausen auf, das aber sogleich aufs neue anfing, so wie man ihn wieder hineinstellte. Selbst mehrere Stunden nach der Vermischung beider Körper fand dieser Umstand statt.

„An den scharfen Kanten des festen Körpers zeigten sich die Luftblasen in vorzüglicher Menge; man beobachtet dies sehr leicht, wenn man ein Messer mit breiter Klinge hineinstellt. Die allerkleinsten, beinahe unsichtbaren festen Körper, die in der Mischung schwimmen mögen, geben eine Luftentwicklung, die man von der Flüssigkeit selbst herrührend hält.... Es ist also durch viele und abgeänderte Versuche bewiesen, dass keine Luftentwicklung in einer Mischung von Säure und kohlensaurem Alkali stattfindet, ausser insoweit, als dieselbe in Berührung mit einem festen Körper steht."

Oerstedt geht nun zu einem Erklärungsversuch über, den er aus der damals von Rumford aufgestellten Behauptung entnahm, dass Flüssigkeiten ausser durch Fortführung keine Wärme leiten könnten, und meinte, die Unmöglichkeit, die Vergasungswärme aus der Flüssigkeit aufzunehmen, bedingte die Notwendigkeit des festen Körpers, dem ja Wärmeleitung zukommt. Indessen fand er selbst, dass diese Ansicht mit den Thatsachen im Widerspruch stand, und schloss damit, dass er sich nicht getraue, eine wirkliche Erklärung der Erscheinung zu geben. Dagegen machte er in sehr verständiger Weise auf eine Anzahl ähnlicher Erscheinungen aufmerksam, die alle das Gemeinsame haben, dass unter Bedingungen, wo die Entwicklung eines Gases aus einer Flüssigkeit zu erwarten ist, dieses immer an den berührenden festen Körpern erscheint. Dies gilt nicht nur für lufthaltige Flüssigkeiten unter der Luftpumpe, sondern z. B. auch noch für ein Gemisch von Schwefelalkali mit Säure, wo bei passender Vorsicht sich auch kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt, ausser an eingetauchten festen Körpern.

Bemerkenswert ist endlich, dass Oerstedt auf die Analogie hinweist, dass auch Krystalle, die sich aus einer Flüssigkeit ausscheiden, vorwiegend sich an rauhe feste Körper ansetzen.

Als Gesamtergebnis dieses ersten Schrittes kann man somit die Entdeckung der Thatsache hinstellen, dass übersättigte Gaslösungen

öglich sind, d. h. solche, die mehr Gas enthalten, als unter den vorndenen Verhältnissen von der Flüssigkeit aufgenommen werden würde. och fehlt nicht nur der Name, sondern sogar der klare Begriff, dass s Gas wirklich im gelösten Zustande vorhanden ist; vielmehr geht s einzelnen Wendungen Oerstedts hervor, dass er eher annimmt, die rsetzung, die zur Bildung des Gases führt, sei überhaupt noch nicht ngetreten.

Was die Wirkung der festen Körper anlangt, so findet sich die eobachtung, dass an Unebenheiten und Kanten sich das Gas zuerst osetzt. Da noch keine Ahnung davon vorhanden ist, dass nur die an lchen Stellen vorhandenen Gasbläschen die Wirkung haben, wird diese er Form des festen Körpers zugeschrieben, ohne dass auf die Erlärung einer solchen Eigenschaft eingegangen würde.

63. **Untersuchungen von Schönbein.** Eine unabhängige und viel ngehendere Schilderung der Erscheinungen bei übersättigten Gasisungen, sowie ein Versuch zu ihrer Erklärung, die manches zutreffende thält, findet sich in einer Arbeit von C. F. Schönbein [1]) unter dem Titel: inige Beobachtungen über das Verhalten der salpetrichten äure zu dem Wasser und eine damit in Beziehung stehende igentümliche Dampfbildung.

Die Versuche wurden mit flüssigem Stickstoffhyperoxyd, NO^2, anestellt, welches sich beim Auflösen in Wasser zu Salpetersäure und tickoxyd zersetzt; letzteres ist gasförmig und wenig in wässerigen lüssigkeiten löslich. Es zeigen sich dabei folgende Erscheinungen.

Die Zersetzung erfolgt nicht augenblicklich, denn die Gasentwicklung, e je nach den Verhältnissen von vornherein mehr oder weniger stark ar, dauert auch beim Erhitzen noch mit geringerer Heftigkeit fort. der Kälte hört die Gasentwicklung bald auf, kann aber durch verhiedene Umstände in jedem Augenblick hervorgerufen werden. Ein ngetauchter Platindraht wirkt in solchem Sinne, indem er sich mit lasen von Stickoxyd überdeckt und bei konzentrierterer Lösung ein ftiges Aufschäumen hervorruft. Wirksamer noch als Platindraht sind lche Metalle, welche mit der gleichzeitig gebildeten Salpetersäure ter Gasentwicklung reagieren können, wie Silber, Kupfer und Messing.

In solcher Gasentwicklung erkennt Schönbein die wesentliche Urche der Erscheinung. Dass diese durch irgend ein Gas, nicht nur rch das chemisch entwickelte verursacht wird, beweist er dadurch, ss ein Stück Holz, dessen Poren mit Luft gefüllt sind, ganz ebenso

[1]) Pogg. Ann. **40**, 382. 1837.

ein stürmisches Aufbrausen hervorruft, und diese Wirkung verliert, wenn man es durch längeres Kochen unter Wasser von Luft befreit hat.

Schönbein schliesst daraus, dass die Gas- und Dampfentwicklung überhaupt durch feste Körper, an denen irgend eine Luftart entsteht, befördert werden muss, und giebt zur Bestätigung dafür einige Versuche mit Wasser bei seinem Siedepunkte. Hat man schwach angesäuertes Wasser zum Sieden erhitzt, und entfernt die Flamme, so bringt ein in das ruhig gewordene Wasser eingetauchter Eisendraht sofort ein heftiges Aufwallen hervor. Schönbein führt dies ganz sachgemäss darauf zurück, dass ein Bläschen Wasserstoff oder irgend eines anderen Gases in Berührung mit der nahezu zum Siedepunkt erhitzten Flüssigkeit sich sofort vergrössern muss, indem das Wasser in das Bläschen hinein verdampft, und zwar so lange, bis der Teildruck des Wasserdampfes im Bläschen gleich dem der Temperatur entsprechenden Dampfdruck geworden ist. Dadurch wird das Bläschen in der Nähe des Siedepunktes um ein Vielfaches vergrössert, und dies ist die Ursache des Aufwallens.

Schönbein erkennt ausdrücklich an, dass, während dieser Fall ganz klar ist, die Durchführung derselben Auffassung beim Stickstoffhyperoxyd auf Schwierigkeiten stösst. Er meint, dass die Bestandteile dieses Stoffes sich in der wässerigen Lösung „gewissermassen in einem Zustande der Spannung befinden, so dass ein geringfügiger Umstand eine Aktion veranlassen kann“. Die Anziehung zwischen der Salpetersäure und dem Stickoxyd, aus denen man das Hyperoxyd zusammengesetzt ansehen kann, sei eben imstande, die Tendenz des Stickoxyds, Gasform anzunehmen, zu überwinden. „Wenn durch irgend einen Umstand diese Anziehung nur um ein weniges geschwächt wird, so muss das Stickoxyd aus seiner Verbindung sich frei machen können.“ Nun wird die untersuchte Lösung mit einer Kohlensäurelösung verglichen, die auch an hineingebrachte gashaltige Körper Blasen absetzt; als Ursache dieses Vorganges sieht Schönbein aber die Kapillarkraft an, die durch die Anziehung des festen Körpers zum Wasser die Anziehung des letzteren zu dem aufgelösten Gase schwächt. Dadurch entstehe eine erste Spur von Gas, und diese vergrössere sich dann ähnlich, wie das beim Wasserdampf dargelegt wurde, nur dass hier der Grund zur Vergrösserung nicht so ersichtlich ist, wie dort.

Wie man aus dieser Darlegung ersieht, fehlt Schönbein zur richtigen Auffassung seiner Beobachtungen nur der Begriff der übersättigten Gaslösung, d. h. einer solchen, welche unter den vorhandenen Umständen mehr Gas enthält, als dem (Partial- oder Gesamt-Druck) entspricht.

Dass eine solche in Analogie zu den damals schon ganz gut bekannten übersättigten Salzlösungen bestehen könne, ist ihm offenbar gar nicht in den Sinn gekommen, obwohl er hier das von ihm ausdrücklich gesuchte Gedankenglied gefunden hätte, um die Erscheinungen am erhitzten Wasser mit denen an der Lösung des Stickstoffhyperoxyds in eine vollkommene Parallele zu setzen.

Fasst man den durch Schönbein bewirkten Fortschritt in der Frage zusammen, so ist vor allen Dingen die Erkenntnis wichtig, dass als Ursache für das Aufbrausen das Vorhandensein fertiger Gasbläschen klar erkannt ist. Diese Bläschen können entweder in Gestalt eines anderen Gases durch poröse Körper in die Flüssigkeit gebracht werden, oder auch durch irgend einen passenden chemischen Vorgang darin erzeugt werden. Daraus ergiebt sich eine sachlich vollständige Erklärung dafür, welche feste Körper aktiv sind, und welche es nicht sind, sowie durch welche Umstände der eine Zustand in den anderen übergeht.

Die Wirkungsweise der Bläschenkeime wird im Falle der erhitzten flüchtigen Flüssigkeiten klar eingesehen, indem erkannt wird, dass jede Gasblase unter solchen Umständen sich notwendig durch eintretenden Dampf vergrössern muss. Dagegen fehlt noch immer der Begriff der übersättigten Gaslösung, und damit der Übergang vom Fall der Dämpfe auf den der Gase.

64. **Untersuchungen von Gernez.** Dieser Begriff der übersättigten Gaslösung, wie er oben definiert worden ist, wurde dann schliesslich von Gernez[1]) im Anschluss an seine Untersuchungen über übersättigte Salzlösungen aufgestellt und zur rationellen Deutung der früher beobachteten, sowie einer grossen Anzahl neuer Erscheinungen benutzt. Die letzteren bringen allerdings keinen prinzipiellen weiteren Fortschritt, dienen aber sehr gut dazu, die verschiedenen Formen zur Anschauung zu bringen, unter welchen das Prinzip, dass jedes beliebige Gas sich einer übersättigten Gaslösung gegenüber so verhält, wie ein fester Körper zu seiner überkalteten Schmelze, zur Geltung kommt. Die Ergebnisse lassen sich in folgende Leitsätze zusammenfassen.

Die Körper, an welchen sich Gasblasen entwickeln, verlieren diese Eigenschaft nach einer gewissen Zeit. Ein Stab aus irgend welchem Material, den man in Selterswasser eintaucht, bedeckt sich zunächst mit einer dicken Schicht von Blasen. Entfernt man diese, so entstehen weniger, und nach einigen Wiederholungen wird der Stab unwirksam, während das Wasser noch immer übersättigt ist, wie man sich durch das Eintauchen eines anderen Stabes überzeugen kann.

[1]) C. rend. **63**, 883. 1866.

Längeres Verweilen in Wasser, und ebenso starkes Erhitzen lässt die Eigenschaft gleichfalls verschwinden.

Feste Körper, die nicht mit Luft in Berührung waren, sind unwirksam. Dies wurde bewiesen, indem man eine übersättigte Alaunlösung mit Selterswasser überschichtete und nun durch dieses einen Stab mit einer Spur Alaun am Ende in die untere Flüssigkeit brachte. Es bildete sich am Stabe ein Alaunoktaeder; durch Heben konnte es in das Selterswasser gebracht werden, ohne dort die mindeste Gasentwicklung zu verursachen.

Alle Gase bewirken die Gasentwicklung aus übersättigten Gaslösungen. Es wurde in eine solche eine an sich unwirksam gemachte, fast kapillare Röhre getaucht, die am oberen Ende geschlossen und mit Luft gefüllt war. Man sah alsbald an der unteren Öffnung der Röhre sich eine Blase bilden, die sich vergrösserte, abriss, durch eine neue ersetzt wurde, und so fort.

Gernez erinnert hier an das Verhalten der festen Körper und ihre individuelle Wirkung, und fragt sich, ob vielleicht die in der Luft enthaltenen Spuren Kohlensäure die Ursache der Kohlensäureentwicklung aus dem Selterswasser gewesen sei. Er stellte deshalb eine übersättigte Lösung von Stickoxydul in Wasser her, und fand ganz dieselben Erscheinungen. Die Natur des Gases kommt demnach nicht in Betracht.

Daraus ergiebt sich die Erklärung für die bekannte Wirkung rauher Körper. In ihren Unebenheiten ist eine Menge Luft enthalten, von denen jedes Bläschen sich vergrössert, und eine Blase bildet. Durch den Vorgang selbst wird die Luft allmählich von dem Körper entfernt, und die Wirkung hört auf. An der Luft überkleiden sich alle festen Körper mit einer Schicht davon; durch langes Behandeln mit Wasser wird sie aufgelöst, durch Erhitzen vermöge des vergrösserten Druckes (und wohl auch wesentlich durch den gleichzeitig entwickelten Wasserdampf von dem Wasser, das die meisten festen Körper gleichfalls in grösserer Menge verdichten) entfernt.

Auch die Erscheinungen bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes werden in ganz sachgemässer Weise auf ähnliche Ursachen zurückgeführt. Die Einzelheiten hierüber werden später nach einer eingehenderen Arbeit mitgeteilt werden.

Gegen die von Gernez aufgestellte Theorie wendete sich Tomlinson[1], der wieder seine auch für übersättigte Salzlösungen zur Geltung gebrachte Theorie der „chemisch reinen und unreinen“ Flächen anzu-

---

[1] Phil. Mag. (4) **34**, 136. 1864.

enden suchte. Er nahm an, dass die „Anziehung" zwischen dem asser und einer reinen Fläche grösser sei, als die zwischen dieser äche und dem Gase; daher bleibe das Gas in der Lösung. Wird er die Fläche unrein gemacht, so bleibe die Anziehung zum Gase ieselbe wie früher, die Anziehung zum Wasser aber nehme stark ab; ie Folge davon sei, dass sich Gas an der unreinen Fläche entwickelt.

Es hat kein Interesse, auf die einzelnen Versuche einzugehen, die 'omlinson zur Unterstützung seiner Ansicht anführt. Soweit sie richtig ind, lassen sie ebensogut eine Erklärung nach der anderen Ansicht zu; ndere, die einen Gegensatz zeigen, sind später von Gernez[1]) als irrig rkannt und nachgewiesen worden. Der ganze Fall ist wieder ein lehrreiches Beispiel für die schädliche Wirkung der molekularen Anziehungshypothesen bezüglich der unbefangenen Auffassung der Erscheinungen; es fällt Tomlinson nie ein, dass die von ihm angenommenen Anziehungen nur hypothetisch sind; er ist vielmehr von ihrer Anwesenheit ebenso überzeugt, wie von der Anwesenheit seiner Versuchsmaterialien.

65. **Versuche von H. Schröder.** Wenig später als Gernez und unabhängig von ihm veröffentlichte H. Schröder eine Arbeit[2]) über den gleichen Gegenstand, in der er zu ganz übereinstimmenden Ergebnissen gelangte; gleichzeitig gab er eine eingehende Geschichte des Gegenstandes, die vorstehend benutzt worden ist.

Von den einzelnen Ergebnissen sei zunächst das hervorgehoben, lass die Schicht adsorbierten Gases, die sich beim längeren Verweilen edes festen Körpers in der Luft oder einem anderen Gase auf der)berfläche ausbildet, diese nicht aktiv macht. Ein frisch gezogener Glasfaden, der immer inaktiv ist, behält diesen Zustand dauernd bei, venn man ihn in eine Flasche einschliesst, gleichgültig, ob diese mit Luft oder z. B. mit Kohlensäure gefüllt ist. Nur die Überzüge mit Staub und Fett, die an der Luft bei ungeschütztem Liegen entstehen, bedingen die Wirksamkeit. Daraus ist zu schliessen, dass jene adsorbierten Gasschichten gar nicht als Gase im eigentlichen Sinne aufgefasst verden dürfen.

Man könnte den Einwand erheben, dass solche Schichten jedenfalls n vielen Fällen auch nicht Flüssigkeiten sind, nämlich wenn die Temperatur des Versuches oberhalb der kritischen Temperatur des betreffenden Gases liegt. Dies ist ganz richtig; die Schichten befinden sich in inem Zustande, in welchem die gewöhnlichen Kriterien der Aggregat-

---

[1]) Compt. rend. **75**, 1705. 1872; **76**, 89 u. 566. 1873.

[2]) Pogg. Ann. **137**, 76. 1869; Ergänzungsbd. **5**, 87. 1871.

zustände nicht mehr zutreffen. Denn die adsorbierten Schichten zeigen weder die für die Gase charakteristischen Beziehungen zwischen Druck und Volum; ihr Volum ist vielmehr ziemlich unabhängig vom Druck. Sie zeigen aber auch nicht die für Flüssigkeiten charakteristische Verschiebbarkeit der Teile gegen einander, und können ihre Anordnung nur durch Diffusion, nicht durch Convection ändern. Solche Schichten darum feste Körper zu nennen, würde gleichfalls zu Widersprüchen führen. Die Definitionen der Aggregatzustände gelten nur für Mengen von allseits endlichen Dimensionen; gehen diese unter eine gewisse Grenze herunter, die in der Nähe von 10^{-8} cm liegt, und die man die molekularen Dimensionen zu nennen pflegt, so ist der Zustand der Masse wesentlich durch die Mitwirkung der Oberflächenenergie bedingt und auf solche Gebilde haben die für endliche Mengen geltenden Begriffe der Aggregatzustände keine Anwendung mehr.

Die Wirkung von Staubüberzügen auf die Mitnahme von Luft in die Flüssigkeit ist an sich ersichtlich; die Wirkung des Fettes beruht gleichfalls darauf, dass infolge der unvollständigen Benetzung eine Luftschicht mitgenommen wird. Dies ergiebt sich am deutlichsten daraus, dass man Fettschichten durch Behandeln mit Alkohol oder langes Verweilen unter Wasser inaktiv machen kann. Dieser Nachweis ist insofern von Interesse, als von anderer Seite[1]) behauptet worden war, dass durch die geringe Oberflächenspannung des Fettes die Aufhebung der Übersättigung bei Gaslösungen (wie bei übersättigten Salzlösungen) bewirkt würde.

Im unmittelbaren Zusammenhange stehen daher Benetzbarkeit und Aktivität: Ein fester Körper ist an solchen Stellen aktiv, an denen er unbenetzbar ist, und umgekehrt. Berührt man einen frisch ausgeglühten Platindraht an einer Stelle mit dem Finger, so wird diese allein aktiv, und beim Herausziehen aus der Flüssigkeit zeigt sich der Draht überall benetzt bis auf die eine Stelle, von der sich die Flüssigkeit zurückzieht. Daher werden aktive Körper durch Eintauchen in warme Kalilösung, die das Fett aufnimmt, schnell inaktiv.

Die ausgesprochenen Verhältnisse gelten für mässig überhitzte übersättigte Lösungen; stark übersättigte zeigen Gasentwicklung auch von reinen Körpern aus, wenn Reibung hinzutritt. Durch die Reibung werden auch reine Flächen zur Gasentwicklung befähigt, und zwar erklärt Schröder dies Verhalten für ein ganz allgemeines. Ist die Übersättigung noch gering, so wirkt nur die Reibung harter Körper: Stahl

---

[1]) Tomlinson, Phil. Mag. (4) **34**, 136. 1867.

bringt noch Blasen unter Umständen hervor, unter denen Kupfer unwirksam ist, und man kann Lösungen herstellen, in denen sich Kupfer wirksam zeigt, dagegen nicht Cadmium. An Flächen, denen die gebildeten Gasblasen einige Zeit anhängen, kann man die Wirkung der Reibung dadurch sichtbar machen, dass sich jede Reibungslinie in eine Blasenlinie verwandelt. Haben sich aber die Blasen einmal abgelöst, so ist die Wirkung an jener Stelle zu Ende, und eine neue Blasenlinie entsteht nicht. Glasflächen geben viel leichter Blasenlinien, als Metall; während aber in Platingefässen solche noch leicht erhalten werden können, ist es bei Kupfergefässen schwer, sie überhaupt auch unter günstigen Bedingungen hervorzubringen.

Als Ursache dieser letzten Erscheinungen nimmt Schröder in ziemlich unklarer Weise an, dass die Reibung „unmittelbar zur Umwandlung von mechanischer Arbeit in latente Wärme oder Werk Anlass giebt". Eine gleiche Theorie stellt er für die Wirkung der Luft auf übersättigte Gaslösungen auf, indem er darlegt, dass Gase die Stoffe sind, welche die fragliche Umwandlung am unmittelbarsten bewirken. Eine klarere Darstellung, wie er sich diese Wirkung denkt, hat er nicht gegeben, so dass von diesem Teile seiner Arbeit nur die Darlegung übrig bleibt, dass die Wirkung der mit Gasen bedeckten festen Körper in der That auf endlichen Mengen Gas beruht, und nicht auf dem festen Körper, der als Träger desselben dient.

Was die Deutung des Entstehens der Blasenlinien anlangt, so sind sie möglicherweise auf die Reibungswärme zurückzuführen. Da die Lösung übersättigt ist, so wird jede Spur eines Gases alsbald sich vergrössern müssen; wird also durch eine örtliche Temperaturerhöhung irgendwo die freiwillige Entstehung einer kleinen Gasblase hervorgerufen, so wächst sie unmittelbar, und dann findet meist gleich auch eine mechanische Zertrümmerung und Ausbreitung der Gasblase (die ja aus dem angegebenen Grunde an der Reibungsfläche entstehen musste) statt, durch welche zahllose weitere Bläschen längs der geriebenen Fläche gebildet werden.

Schröder hat die Wärmewirkung der Reibung wohl auch ins Auge gefasst, meint sie aber nicht als Ursache ansehen zu können, weil die entwickelte Wärme zu gering sei. Dazu kann bemerkt werden, dass es sich nicht um die gesamte Wärmeentwicklung handelt, sondern darum, dass an irgend einer Stelle die Temperatur hinreichend hoch gestiegen ist. Gerade die bessere Wirkung der härteren Stoffe mit kleinerer Berührungsfläche spricht für die obige Auffassung und gegen Schröder, da die bei weichen Körpern aufgewendete Reibungsarbeit grösser und

nicht kleiner ist, als bei harten, während jene doch schlechter wi
Wichtiger ist der Einwand, dass auch überkaltete Schmelzen d
Reiben zum Erstarren gebracht werden können, wo doch die Reib
wärme die entgegengesetzte Wirkung haben müsste. Doch sind hie
nur einzelne Angaben (Schröder fand die Erscheinung für überkal
Phosphor bestätigt) und keine systematische Untersuchung vorha
so dass dieses Argument noch schwebend bleibt. Man könnte anfü
dass der Schmelzpunkt des Phosphors durch Druck sich erhöht, und
somit an den gedrückten Stellen insofern eine Ursache zur Ersta
gegeben sei, als dort der Phosphor sich weiter von seiner Sch
temperatur befindet und daher stärker überkaltet ist. Dann aber m
eine Flüssigkeit, die sich beim Erstarren ausdehnt, und deren Sch
punkt daher durch Druck sinkt, die Empfindlichkeit gegen Druck
zeigen. Hingegen findet sich die Angabe, dass überkaltetes W
durch blosses Schütteln sich bei gewissen Temperaturen nicht zum
starren bringen lässt, wohl aber, wenn Glasstücke in dem Gefäss
die gegen einander und die Wand schlagen. Alle diese Verhält
verdienen eine sorgfältige Prüfung.

Wie man sieht, ist zum Zwecke einer Erklärung der „Blasenli
nur erforderlich, nachzuweisen, dass längs der Linie die vorha
Lösung, wenigstens einen Augenblick lang, übersättigter war, al
Hauptmenge, und alle Faktoren, durch welche der Schritt aus
metastabilen Gebiete in das labile bewerkstelligt werden kann, sind
für die Hervorbringung dieser Erscheinung wirksam. So könnte
Gernez vermutete, auch beispielsweise örtliche Druckverminder
innerhalb der Flüssigkeit, die etwa durch elastische Schwingunge
Gefässwand längs des Striches hervorgerufen werden, die gleiche
kung haben. Einige Schwierigkeit, die indessen nicht unüberwi
scheint, würde bei dieser Auffassung die scharfe räumliche Ausg
tung machen. (Vgl. hierzu den unten beschriebenen Versuch
Caignard-Latour.)

In der zweiten Abhandlung Schröders finden sich erhebliche
Thatsachen nicht zahlreich; um so mehr hypothetische Erörteru
welche die Frage nicht wesentlich förderten. Von ersteren seien
hervorgehoben.

Zunächst die Aktivität durch Erschütterung. „Wird ein
gefäss, in dem sich eine hoch übersättigte Gaslösung befindet, von a
durch Stoss erschüttert, so entwickeln sich an der Stelle der G
wand, auf welche der Stoss oder Schlag gegeben wurde, Gasb
jedoch nur dann, wenn der Stoss oder Schlag rasch und kräftig

, dass eine Art Ricochetieren der Flüssigkeit eintritt. Es erklärt sich
es durch momentane Druckverminderung. Klingen des Glases ist
zu keineswegs ausreichend."

Ferner unterscheidet Schröder zwei Arten der Aktivität: erstens
e gewöhnliche, bei der sich einzelne Blasen bilden, die an dem Körper
ften und erst nach Erreichung einer gewissen Grösse abreissen;
eitens die „strömende Aktivität". Bei dieser reissen die Gasblasen
hr klein ab, zeigen kein Anhaften an der Oberfläche und erneuern
ch fortwährend.

Ob diese beiden Erscheinungen wirklich wesentlich verschieden sind
ler aber nur von dem Grade der Übersättigung abhängen, geht aus
r Schilderung von Schröders mannigfaltigen Versuchen hierüber nicht
ervor; mir scheint letzteres wahrscheinlicher.

66. **Die Schlussarbeit von Gernez.** Die verschiedenen Einzel-
ntersuchungen über den Gegenstand fasste Gernez 1875 in eine
rössere Abhandlung zusammen[1]), in welcher er insbesondere auf die
enutzung der von ihm gefundenen Thatsachen zur Erklärung einiger
genannter katalytischer Vorgänge einging. Die zunächst aufgestellten
rfahrungssätze über das Allgemeine der Erscheinungen sind von den
üher (S. 571) mitgeteilten nicht wesentlich verschieden, denn alle Be-
bachtungen sprechen übereinstimmend dafür, dass die Wirksamkeit der
sten Körper zur Entwicklung der Gase aus übersättigten Lösungen
n gasförmigen Überzügen herrührt, mit denen sie sich auf irgend eine
'eise bedecken. Die allgemeine Wirksamkeit eines fremden Gases liess
ch durch folgenden Versuch nachweisen. Eine Glasröhre wurde eng
sgezogen und in der Nähe des unteren offenen Endes zusammenfallen
lassen, so dass sich dort eine kleine Glocke bildete. Wird ein solches
ohr in eine übersättigte Gaslösung getaucht, so entwickelt sich an
iner Oberfläche, wenn es frisch ausgeglüht war, kein Gas, dagegen
n der unteren freien Fläche des in der Glocke enthaltenen Luft-
äschens ein beständiger Strom, der immer langsamer wird, da sich
r Luft immer mehr von dem Gase der Lösung zumischt und dem-
mäss die Übersättigung in Bezug auf diese sich vermindert.

Ebenso erklärt sich leicht die Thatsache, dass ein kleines Bläschen,
s in einer langen Säule übersättigter Lösung aufsteigt, sich sehr
deutend vergrössert, in dem Masse, wie es durch die Flüssigkeit
ndert.

[1]) Ann. sc. éc. norm. sup. (2) 4, 311—362. 1875.

Demgemäss ist die Erscheinung so aufzufassen, dass an jeder Stelle, wo die übersättigte Lösung mit irgend einem Gase in Berührung steht, das gelöste Gas in das vorhandene hineindiffundiert, und dass dieser Vorgang nicht eher aufhört, als bis der Teildruck des eingetretenen Gases der Sättigung der Lösung mit eben diesem Gase entspricht.

Daraus geht insbesondere hervor, dass zwar auch eine Blase des in der Lösung enthaltenen Gases in der übersättigten Lösung Gasentwicklung verursachen muss, dass aber die Wirkung viel geringer sein muss, als bei einem fremden Gase, wo der Teildruck des sich entwickelnden anfangs gleich Null ist. So wurden in einem auf die oben beschriebene Weise angestellten Parallelversuche mit Wasserstoff und Kohlensäure aus einer übersättigten Kohlensäurelösung Blasen in folgenden Zeiträumen erhalten:

Wasserstoff	344,	355,	476,	525,	550,	626,	707″
Kohlensäure	476,	485,	630,	770,	780,	846,	1000″.

Die Voraussetzungen dieser Erklärung, dass übersättigte Gaslösungen nur an ihrer Oberfläche Gas verlieren, und dass der Verlust durch Diffusion aus dem Inneren wieder ersetzt wird, wurden durch weitere Versuche gestützt. So liess sich eine bei drei Atmosphären gesättigte Lösung von Kohlensäure unter der Luftpumpe vom Luftdruck befreien, ohne dass irgend welche Blasenbildung eintrat (das Gefäss war sehr sorgfältig gereinigt); ferner zeigte eine Kohlensäurelösung, die mehrere Tage offen an der Luft gestanden hatte, dass sie an ihrer Oberfläche viel ärmer an Gas geworden war. Die Analyse wurde in der Art gemacht, dass ein aktiver Platindraht in die Flüssigkeit gesenkt wurde: es entwickelte sich von ihm in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche viel weniger Gas, als aus den tieferen Teilen, und schliesslich gab die Oberfläche gar kein Gas mehr, und nur in den unteren Teilen bedeckte sich der Draht mit Blasen.

In dem zweiten Teile seiner Arbeit erörtert Gernez die Frage, ob nicht eine Dissociation solcher Stoffe, die gasförmige Produkte geben können, auf gleiche Weise hervorzubringen ist, und bejaht sie auf Grund entsprechender Versuche. So entzieht ein indifferenter Gasstrom einer Lösung von krystallisiertem Kaliumsulfhydrid unmittelbar Schwefelwasserstoff. Ebenso verhalten sich Lösungen von Bisulfiten und Biacetaten; besonders auffällig ist die Wirkung bei Bicarbonaten. Auch treten solche Zersetzungen ein mit Stoffen, deren Zersetzungsprodukte erst bei höherer Temperatur gasförmig werden, wenn man sie erwärmt; so verliert im Luftstrome Magnesiumnitrat bei 150° bedeutende Mengen Salpetersäure; Ammoniumnitrat verliert bei 150° Ammoniak und wird

sauer. Die Wirkung ist immer darauf zurückzuführen, dass die fremden Gase dem Zersetzungsprodukt gegenüber sich wie ein Vakuum verhalten und somit geringe vorhandene Dissociation proportional ihrer Menge zur Anschauung bringen. Demgemäss hat Debray[1]) gezeigt, dass auch neutrales Kaliumcarbonat im leeren Raume Kohlensäure verliert.

Endlich wendet Gernez die von ihm beobachteten Thatsachen zur Erklärung gewisser katalytisch genannter Erscheinungen an, insbesondere der Gasentwicklung aus Wasserstoffhyperoxyd. Er fasst die Lösung dieses Stoffes als übersättigt in Bezug auf Sauerstoff auf und hebt hervor, dass man solche Lösungen sehr lange unverändert aufbewahren kann, wenn man sich gereinigter Gefässe bedient. Auch verhält sich die Lösung gegen gereinigte und nicht gereinigte Oberflächen ganz wie eine andere übersättigte Gaslösung. Man kann selbst Platinschwamm unwirksam gegen Wasserstoffhyperoxyd machen, wenn man ihn bis zur Weissglut erwärmt und in siedendem Wasser ablöscht; nach einiger Wiederholung dieser Behandlung gelangt man zum Ziele[2]). Ebenso sind andere fein verteilte Metalle unwirksam gegen Wasserstoffhyperoxyd, wenn man bei ihrer Bildung Gase vermeidet und sie mit Wasser auskocht. Auf die gleiche Weise wird die bekannte Wirkung des Fibrins erklärt; dieses wird unwirksam, wenn man es längere Zeit mit starkem Alkohol behandelt[3]).

In einer Beziehung unterscheidet sich die Wirkung des Platinschwammes gegen Wasserstoffhyperoxyd von der gegen Selterswasser: während sie dem letzteren gegenüber mit der Zeit geringer wird, steigert sie sich beim ersten. Gernez führt dies darauf zurück, dass der Zerfall beim Wasserstoffhyperoxyd unter Wärmeentwicklung stattfindet und dadurch die Wirkung gesteigert wird, während bei gewöhnlichen übersättigten Gaslösungen das umgekehrte der Fall ist. Die gleichzeitig erfolgende Reduktion gewisser Metalloxyde, wie des Silberoxyds schreibt Gernez gleichfalls der entwickelten Wärme zu; auch diese Erklärung wird nicht ohne weiteres anzunehmen sein. Es macht sich hier die oft auftretende Erscheinung geltend, dass ein Erklärungsprinzip, das für eine gewisse Summe von Thatsachen brauchbar und

[1]) Compt. rend. **64**, 606.

[2]) Zweckmässiger wäre wahrscheinlich ein längeres Glühen im Wasserdampf und Erkaltenlassen in einem ununterbrochenen Wasserdampfstrom bis zur Bildung flüssigen Wassers.

[3]) Die Erklärung erscheint nicht unbedenklich, da auch andere organische Stoffe ähnlich lufthaltig sind, wie Fibrin, ohne die starke Wirkung desselben auf Wasserstoffhyperoxyd zu zeigen.

richtig ist, unberechtigter Weise auf benachbarte Thatsachen ausgedehnt wird, bei denen noch andere Ursachen mitspielen, bezw. vorwiegend thätig sind. Denn bei der analogen Reduktion der Übermangansäure durch Wasserstoffhyperoxyd versagt jene Erklärung gänzlich, weil es sich um einen Vorgang in homogener Flüssigkeit handelt.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich auf die von Schönbein studierten Erscheinungen bei der wässerigen Lösung von Stickstoffhyperoxyd anwenden. Gernez beschreibt einige entsprechende Versuche, die denen mit den übersättigten Gaslösungen nachgebildet sind, und die auch die gleichen Resultate gegeben haben.

Ein sehr ausführlicher Teil der Arbeit ist von einer Polemik gegen gleichzeitige Forscher auf demselben Gebiete, insbesondere Schröder (Pogg. Ann. **137**, 76. 1869) und Tomlinson (Phil. Mag. (3) **38**, 204. 1869; ib. **34**, 142; **45**, 276. 1873), Henrici (Pogg. Ann. **147**, 555. 1872), Mensbrugghe (Compt. rend. **74**, 1038; Ann. chim. phys. (4) **26**, 318) eingenommen.

67. **Positiver und negativer Druck.** In einer Abhandlung von Caignard-Latour[1]) ist eine Thatsache mitgeteilt, die mit den hier erörterten im Zusammenhange steht, nämlich die Ausscheidung von Gasbläschen aus Flüssigkeiten durch Stoss oder tönende Schwingungen. Hier bedingt die auf Volumvergrösserung zielende Beanspruchung der Flüssigkeit, wenn sie einen bestimmten Betrag, der von der Natur des Gases und der Sättigung abhängt, übersteigt, das Auftreten von Gasbläschen.

Diese Thatsache scheint im Zusammenhange mit der von Schröder untersuchten Erscheinung der Bläschenbildung an den Linien, über die man mit einem Stab gestrichen hat, zu stehen. Gernez hat sich überzeugt, dass der Druck allein keine Gasentwicklung verursacht. Bringt man einen unwirksam gemachten Glasstab vorsichtig an die Wand eines mit Selterswasser gefüllten Glases, und drückt ohne weitere Bewegung den Stab beliebig stark gegen die Wand, so erfolgt nichts; führt man ihn aber die Wand entlang, selbst unter geringem Druck, so entsteht alsbald eine Blasenlinie (vergl. S. 575).

Das Pulver einer gesprungenen Glasthräne bringt keine Gasentwicklung hervor, wenn man sie vorher unter Wasser hat zerspringen lassen; lässt man sie aber in Selterswasser zerspringen, so entstehen sofort zahllose Gasblasen. Gernez versucht diese Thatsache durch die Annahme eines Hin- und Wiederschwingens der Flüssigkeitsmolekeln

[1]) Ann. chim. phys. **56**, 252. 1834.

unter dem Einflusse der durch die Bruchstücke der Glasthräne ausgeübten Kräfte zu erklären. Doch handelt es sich offenbar um ganz denselben Fall, wie bei der tönenden Schwingung: nicht die Teile, in denen Überdruck herrscht, geben Gas aus, sondern die, in denen der Unterdruck einen bestimmten Betrag überschritten hat.

Etwas näher kommt Gernez am Schlusse seiner Arbeit der richtigen Auffassung, wo er auf die Versuche von Berthelot[1]) über die gezwungene Ausdehnung der Flüssigkeiten hinweist, aus denen hervorgeht, dass Flüssigkeiten einem negativen (eigentlich positiven) Druck unterworfen werden können, ohne ihre Stetigkeit einzubüssen. Erst wenn dieser Druck einen bestimmten Betrag überschritten hat, findet die Zusammenziehung auf ein kleineres Volum unter Bildung einer Dampfblase statt.

Der Versuch besteht darin, dass man eine möglichst luftfrei gemachte Flüssigkeit in eine Röhre einschliesst, die sie bei einiger Erwärmung vollständig anfüllt. Lässt man dann die Flüssigkeit abkühlen, so kann sie die Röhre bei Temperaturen völlig angefüllt halten, bei denen ihr Volum unter gewöhnlichen Verhältnissen merklich kleiner wäre; sie erleidet dann einen Druck im umgekehrten Sinne, d. h. eine Beeinflussung, durch welche ihr Volum grösser ist, als beim Druck Null. Lässt man die Temperatur weiter fallen, so kommt ein Augenblick, wo sich plötzlich unter knackendem Geräusch eine Blase bildet und die Flüssigkeit ihr gewöhnliches Volum annimmt. Natürlich lässt sich die Erscheinung nur hervorbringen, wenn jede Spur Gas oder Dampf, d. h. jede Spur einer heterogenen Phase vermieden ist.

Gernez schildert die Vorgänge in seinem Sinne folgendermassen: „Wenn man nun die Molekeln einer mechanischen Beeinflussung unterwirft, so muss sie immer energisch sein, damit eine Aufhebung der Kontinuität in der Flüssigkeit hervorgebracht wird. Falls diese Beeinflussung eine hinreichend starke Schwingung ist, können die flüssigen Molekeln an gewissen Punkten bis auf genügende Entfernungen gebracht werden, um sich zu trennen; alsdann wird im Inneren der Flüssigkeit ein absolutes Vakuum entstehen, welches alsbald sowohl vom Dampfe der Flüssigkeit, wie von einer gewissen Menge des an der freien Fläche sich entwickelnden Gases erfüllt sein wird, so klein übrigens auch die absolute Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Gases sein mag. Die Molekeln werden sehr bald in ihre Gleichgewichtslagen zurückkehren, der leere Raum verschwindet, der Dampf

[1]) Ann. chim. phys. (3) **30**, 232. 1850.

verdichtet sich vollständig. Was aber das Gas anlangt, so liegt entweder Übersättigung vor, und dann kann es sich nicht wieder lösen; es hinterbleibt eine Blase, die sich beim Aufsteigen durch die Flüssigkeit auf Kosten des gelösten Gases vergrössern wird. Oder aber die Lösung ist ungesättigt; auch dann kann sich das Gas in Blasen entwickeln. Denn während der Verkleinerung der Blase, innerhalb deren sich das Gas entwickelt hat, vermindert sich die absorbierende Oberfläche, und es genügt die Sättigung einer sehr dünnen Schicht, damit Gas übrig bleibt, und eine Blase vorhanden ist."

An diesen Darlegungen ist nur die wesentliche Ergänzung vorzunehmen, dass der Betrag des Unterdruckes, bei dem sich eine Blase in einer Flüssigkeit bilden wird, für die reine Flüssigkeit am grössten sein wird und um so kleiner ausfallen muss, je mehr die Flüssigkeit mit Gas übersättigt ist. Erst wenn durch die Kompressions- und Dilatationswellen in der Flüssigkeit an einer Stelle der letzteren der Unterdruck so gross geworden ist, dass die metastabile Grenze überschritten ist, kann sich dort eine Blase bilden; Kompression allein kann niemals diese Wirkung haben. Anderseits ist die Annahme, dass zuerst ein Vakuum entsteht, überflüssig und irreführend; vielmehr ist es sachgemässer, die Bildung eines Gemisches von Gas und Dampf, wie es den am Orte eben vorhandenen Verhältnissen entspricht, anzunehmen, zumal es sonst schwer wäre, von der verschiedenen Leichtigkeit der Bläschenbildung je nach dem Grade der Übersättigung, wie sie die Versuche ergeben hatten, Rechenschaft zu geben.

Die Wirkung des Streichens mit einem Stabe auf die Bildung einer Blasenlinie schreibt Gernez demnach einer Vibrationsbewegung zu, welche der Stab bei seiner Bewegung längs der Wand hervorrufen soll; die Auffassung ist ganz plausibel, wenn auch ihre Durchführung durch Gernez zu wünschen übrig lässt.

68. **Zwei Arten der Übersättigung.** Zum Schlusse wird es gut sein, auf einen Unterschied hinzuweisen, der bei den früheren Erörterungen nicht zur Geltung gekommen ist, nämlich den der Übersättigung bezüglich des Gesamtdrucks und der bezüglich des Teildrucks. Sättigen wir z. B. Wasser bei einer bestimmten Temperatur mit Kohlensäure unter dem Drucke einer Atmosphäre, so wird die Lösung nicht übersättigt sein, so lange man oberhalb gasförmige Kohlensäure von Atmosphärendruck hat. Ersetzt man aber dies Gas durch ein anderes, z. B. durch atmosphärische Luft, so ist die Lösung alsbald bezüglich des Teildrucks übersättigt, während sie es für den Gesamtdruck nicht ist. Eine solche Lösung wird nie freiwillig Gasblasen

entwickeln können; auch wird in ihr eine Blase von Kohlensäure nicht wachsen. Wohl aber wird jede Blase eines fremden Gases sich stark vergrössern, indem Kohlensäure in sie hinein diffundiert. Sie verhält sich wie eine Flüssigkeit bei ihrer Siedetemperatur unter dem vorhandenen Drucke, die auch zwar vorhandenene fremde Gasblasen vergrössern, aber keine reinen Dampfblasen bilden kann, solche vielmehr bei der geringsten Temperaturerniedrigung verflüssigen müsste. Den Übersättigungscharakter zeigt eine solche Lösung aber dadurch, dass sie nicht sich unverändert halten kann, sondern fortwährend, wenn auch langsam, ihr Gas an die fremde Atmosphäre durch Diffusion abgiebt.

Eine Lösung von Kohlensäure dagegen, die man bei mehreren Atmosphären gesättigt hat, ist bei einer Atmosphäre Aussendruck auch dann übersättigt, wenn sie mit reiner Kohlensäure in Berührung ist, und natürlich um so mehr, wenn sie sich in Luft von einer Atmosphäre Druck befindet. Sie kann nicht nur Kohlensäure an angrenzende Gasatmosphären verlieren, sondern auch freiwillig Blasen bilden; eine Blase von reiner Kohlensäure wird sich in Berührung mit der Lösung nicht unverändert halten, sondern gleichfalls vergrössern.

Freilich ist für die Blasenbildung der Umstand zu beachten, dass das Innere einer Blase unter stärkerem Drucke steht, als die Summe des Aussendruckes plus dem hydrostatischen Drucke der Flüssigkeit an der betrachteten Stelle beträgt. Es kommt noch der Druck durch die Oberflächenspannung hinzu, und da dieser umgekehrt proportional dem Radius der Blase zunimmt, so sieht es aus, als wenn zur Bildung der Blase ein unendlich grosser Überdruck erforderlich sei, da ja im ersten Augenblick der Bildung der Radius der Blase Null ist.

Wir stossen hier auf einen der zahlreichen Fälle, wo eine physikalisch richtige Gleichung zu Unmöglichkeiten führt, wenn man eine ihrer Veränderlichen gleich Null macht. Es ist dies ein charakteristischer Unterschied zwischen den mathematischen Gleichungen und denen der Physik. Während man bei jenen die ersten Aufschlüsse über die Beschaffenheit einer Funktion sich dadurch erwirbt, dass man die Veränderlichen gleich Null oder Unendlich setzt, kann man sicher sein, dass eine physikalische Gleichung unter dieser Voraussetzung entweder nichtssagend oder unmöglich wird. Dies rührt im allgemeinen daher, dass eine physikalische Gleichung das thatsächliche Verhalten der dargestellten Erscheinung nur unter der Voraussetzung wiedergiebt, dass ausser den betrachteten Energieformen, die in der Gleichung zum Ausdruck gebracht sind, andere nicht in Frage kommen. Eine solche

Voraussetzung ist niemals streng; es sind im allgemeinen in jeder Erscheinung viel mehr Energieformen vorhanden, als die Gleichung enthält, und man lässt sie fort, weil ihr numerischer Betrag unter den Umständen, unter denen das durch die Gleichung ausgedrückte Gesetz Geltung hat, kleiner ist, als die Fehlergrenze, innerhalb deren das Gesetz erwiesen ist. Ändert man aber die Veränderlichen in weiterem Umfange, so werden im allgemeinen schliesslich immer Zustände eintreten, bei denen die vernachlässigten Formen endliche Werte annehmen, und dann führt die weitere Anwendung der Gleichung zu Widersprüchen.

Im vorliegenden Falle gilt das Henrysche Absorptionsgesetz oder überhaupt das Sättigungsverhältnis zwischen Gas und Flüssigkeit nur unter der Voraussetzung einer ebenen Trennungsfläche zwischen beiden, und man kann ähnlich wie die Verschiedenheit des Dampfdruckes an verschieden gekrümmten Flächen auch eine Verschiedenheit ihrer Gassättigung energetisch als notwendig erweisen. Es beteiligt sich mit andern Worten auch die Oberflächenenergie an dem Gleichgewicht zwischen Gas und Flüssigkeit, und wird deren Betrag erheblich neben dem der Volumenergie, so wird das auf der ausschliesslichen Berücksichtigung der letzteren beruhende Sättigungsgesetz ungiltig.

In Anwendung auf unseren Fall werden wir sagen, dass eine Blase mit unendlich kleinem Radius unmöglich ist, da in ihr ein unendlich grosser Druck herrschen müsste. Da anderseits es erwiesen zu sein scheint, dass auch die Gasübersättigung ohne Dazwischenkunft fester Körper nicht unbegrenzt ist, sondern es einen Grenzwert giebt, über dem sich Gasblasen freiwillig bilden, so wird man schliessen müssen, dass auch die kleinsten Gasblasen im Augenblicke ihrer Entstehung eine endliche, wenn auch geringe Grösse haben.

69. **Bläschen von molekularen Abmessungen.** In solchem Sinne könnte man die Vermutung hegen, dass die mögliche Grenze der Übersättigung bei Gaslösungen durch den Druck gegeben sei, der sich in einem Bläschen von molekularen Abmessungen, d. h. mit einem Radius von 10^{-8} cm herstellt. Denn wenn man die Flüssigkeiten als aus Molekeln bestehend ansieht, so kann nicht wohl ein kleineres Bläschen sich in ihr bilden, als eines von der Grössenordnung der Molekeln; ein noch kleineres würde keine wirkliche Oberfläche haben, sondern müsste als ein „molekularer Zwischenraum“ aufgefasst werden. Nun lässt sich nach der früher gegebenen Formel (II, 38) für den Druck im Inneren einer Seifenblase auch der Druck im Inneren einer Gasblase, die sich mitten in einer Flüssigkeit befindet, berechnen; er beträgt die Hälfte jenes Druckes, da nur eine Oberfläche vorhanden ist, während

die Seifenblase deren zwei hat. Ferner beträgt die Oberflächenspannung des Wassers bei Zimmertemperatur in Gewichtseinheiten (g pro cm) 0·076; setzen wir diesen Wert und den Radius $r = 10^{-8}$ in die Formel

$$p = \frac{2\gamma}{r},$$

so folgt $p = 1·5 \times 10^{-7}$ in Gewichtsmass, oder, da eine Atmosphäre rund $1000\,gcm^{-2}$ beträgt, der Druck gleich 15000 Atmosphären in runder Zahl.

Ist demnach Wasser bei Atmosphärendruck mit einem Gase gesättigt, so müsste der Druck auf $^1/_{15000}$ Atm. erniedrigt werden, damit sich ein Bläschen von molekularen Dimensionen bilden kann. Wiewohl keine Messungen über den Gegenstand vorliegen, scheint dieser Wert doch übertrieben hoch, und man wird vermuten müssen, dass demgemäss die Grösse des ersten Bläschens, das sich aus einer übersättigten labilen Gaslösung freiwillig abscheidet, sehr viel beträchtlicher ist, als die molekularen Dimensionen[1]).

70. **Gemische flüchtiger Flüssigkeiten.** Von dem bisher betrachteten Falle der Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit bis zu dem eines Gemisches aus zwei Flüssigkeiten findet ein stetiger Übergang statt, da durch Erhöhung der Temperatur bis über den Siedepunkt der niedriger siedenden Flüssigkeit der zweite Fall in den ersten verwandelt werden kann, ebenso wie durch Temperaturerniedrigung bis unter den Verflüssigungspunkt des Gases der erste in den zweiten übergeht; die gleichen Übergänge können durch Änderung des Druckes bewirkt werden.

---

[1]) Diese Rechnung ist schon an früherer Stelle (II, 986) angedeutet worden. An gleicher Stelle ist darauf hingewiesen worden, dass der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff anscheinend in noch viel höherem Masse übersättigt sein kann, als diesem Drucke entspricht; indessen wissen wir noch nichts bestimmtes darüber, dass die Wasserstofflösung, die sich an der Kathode bildet, nachdem die Wasserstoffionen ihre Ladung verloren haben, identisch ist mit der, die man durch Auflösen von gasförmigem Wasserstoff in Wasser erhält. Sollten beide verschieden sein (die für einen heutigen Chemiker naheliegende Bemerkung, dass ja im ersten Falle sich der Wasserstoff atomistisch abscheide, während er im zweiten gewöhnlicher molekularer Wasserstoff sei, entscheidet nichts, da sie vollkommen hypothetisch ist und daher nichts beweisen kann), so wäre damit allerdings die Möglichkeit einer sehr weitgehenden Übersättigung bezüglich der Umwandlung in gasförmigen Wasserstoff erklärlich. Doch sind mir keine experimentellen Thatsachen bekannt, die einen solchen Unterschied bewiesen oder auch nur andeuteten.

Demgemäss sind auch die Gesetze des zweiten Falles von denen des ersten nicht mehr verschieden, als durch das mögliche Auftreten neuer Phasen bedingt ist; solange dieses letztere vermieden bleibt, sind die Gesetze identisch.

Wir werden also zunächst das Henrysche Gesetz auszusprechen haben; es lautet, dass die Konzentration in der Dampfphase zu der in der flüssigen in konstantem Verhältnis steht, oder dass der Dampfdruck einer in geringer Menge in einer anderen gelösten flüchtigen Flüssigkeit dem Gehalte der Lösung an dieser Flüssigkeit proportional ist.

Hierbei gilt, wie im vorigen Falle, die Beziehung nur für den Teildruck der gelösten Flüssigkeit, nicht für den gesamten Druck der Lösung, falls auch das Lösungsmittel flüchtig ist. Für den Teildruck, der vom Dampfe des Lösungsmittels herrührt, gilt vielmehr das früher erörterte Gesetz, nach welchem dieser Druck im Verhältnis N:N+n kleiner ist, als der des reinen Lösungsmittels.

Eine Prüfung dieses Gesetzes, bei welcher der Übergang von gelösten Gasen zu gelösten Flüssigkeiten vorliegt, ist von J. W. Doyer[1]) ausgeführt worden. Das Verfahren bestand darin, dass in einem vervollkommneten Liebigschen Kugelapparat, wie er von Will und Bredig[2]) angegeben worden war, Lösungen von Ammoniak und verschiedenen Aminen mit einem durchgeleiteten Luftstrome behandelt wurden. Es stellte sich dann ein Dampfdruck des gelösten Stoffes in der durchgeleiteten Luft her, dessen Gleichgewicht mit der Lösung durch die vielfältige Berührung in dem genannten Apparate (vgl. Fig. 69) gesichert wurde.

Fig. 69.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach den folgenden Formeln. Ist V das Volum der aus dem Gasometer bei t° und dem Barometerstande B entnommenen Luft, so ist das der bei T° durchtretenden gleich

$$v = V \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t} \frac{B}{B - x - W_{T-t}},$$

wo x der Druck des gelösten Stoffes und W_{T-t} der Unterschied der Drucke des Wasserdampfs bei T und t° ist; der Einfluss des gelösten

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 481. 1890.
[2]) Ber. 1889, 1084.

Stoffes auf den letzteren Druck ist hierbei vernachlässigt, ebenso der von den Flüssigkeitssäulen in den Apparaten herrührende Druck. Ist γ dann das Gewicht eines Liters des gelösten Gases bei 0° und 76 cm, so ist es bei T° und x cm Druck gleich $\gamma \frac{1}{1+\alpha T} \cdot \frac{x}{76}$, also das Gewicht g und der Druck x des mitgeführten Gases

$$g = \frac{VBx\gamma}{(1+\alpha t)(B - x - W_{T-t})\,76} \quad \text{und} \quad x = \frac{B - W_{T-t}}{1 + \frac{BV\gamma}{76g(1+\alpha t)}}.$$

Um die „Löslichkeit", d. h. das Verhältnis der Konzentrationen in der Dampf- und der Flüssigkeitsphase zu berechnen, kann man entweder g/v berechnen und damit in den Gewichtsgehalt der Lösung dividieren. Oder man berechnet aus dem Molekulargehalt der Lösung den osmotischen Druck des gelösten Stoffes und dividiert ihn durch den Druck x in der Dampfphase.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen unter „Gehalt" bedeuten Mole in einem Liter der Lösung, die in der folgenden Spalte enthaltenen Werte sind „Löslichkeiten" zufolge der eben gegebenen Definition; jede Ziffer gehört einem besonderen Versuche an, und der Vergleich ergiebt einen Massstab für die Genauigkeit der Messungen. Die Zahlen gelten für 60° C.

Stoff	Gehalt	Löslichkeit
Ammoniak	1	386, 396, 380
„	0·5	382, 385
Methylamin	1	506
„	0·5	516
Dimethylamin	0·2	230, 230
„	0·1	229
Äthylamin	0·4	323
„	0·33	319
Diäthylamin	0·2	91
„	0·1	87, 89
Propylamin	0·2	233

Ein Einfluss der Dissociation in wässeriger Lösung macht sich noch nicht geltend, offenbar weil in den verhältnismässig wenig verdünnten Lösungen, die nicht unter $^1/_{10}$-normal gehen, der dissociierte Anteil noch nicht erheblich ins Gewicht fällt. In der That ist die Dissociation des Ammoniaks bei dieser Konzentration, aus der Leitfähigkeit berechnet, etwa zwei Prozent, die der Amine 5 bis 7 Prozent; bei den verhältnismässig geringen Verschiedenheiten der benutzten Konzentra-

tionen beschränkt sich daher der Einfluss der Veränderlichkeit des Dissociationsgrades auf ein bis zwei Prozent, d. h. er bleibt innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche. Bei grösseren Verdünnungen oder stärker dissociierten Stoffen würde dieser Einfluss mehr und mehr zur Geltung kommen. Zu seiner Berechnung können die Überlegungen von S. 560 u. ff. unmittelbar Anwendung finden.

71. **Dampfdruck der Lösung eines flüchtigen Stoffes.** Wenn der aufgelöste Stoff selbst flüchtig ist, so ist der gesamte Dampfdruck, der zur Beobachtung kommt, die Summe der Dampfdrucke des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes. Beide lassen sich unter der Voraussetzung der Gesetze verdünnter Lösungen berechnen[1]).

Der Dampfdruck des Lösungsmittels in der Lösung wird gleich dem des reinen Lösungsmittels sein, multipliziert mit dem Verhältnis der Mole des Lösungsmittels N zur Summe der Mole des Lösungsmittels und des Gelösten n oder dem „Molenbruch“. Ist P_0 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, so ist der Dampfdruck desselben über der Lösung gleich $P_0 \frac{N}{N+n}$. Der Dampfdruck des gelösten Stoffes sei p; er wird der Konzentration in der Lösung gemäss dem Henryschen Gesetze proportional sein. Bezeichnet man den gesamten Dampfdruck mit D, so ist demnach

$$D = P_0 \frac{N}{N+n} + p.$$

Nun ist das Verhältnis der beiden Stoffe in der Lösung $c = \frac{n}{N+n}$, das im Dampfe $c' = \frac{p}{D}$; substituieren wir diese Ausdrücke, so folgt, nachdem beide Seiten der Gleichung von Eins abgezogen sind, mit einer kleinen Umformung

$$\frac{P_0 - D}{P_0} = c - \frac{D}{P_0} c',$$

oder, wenn wir die Abweichung des Quotienten D/P_0 von Eins vernachlässigen,

$$\frac{P_0 - D}{P_0} = c - c'.$$

Die Gleichung ist in dieser (ungenaueren) zweiten Form zuerst von M. Planck[2]) aufgestellt worden, der sie auf einem ziemlich abweichenden Wege (der natürlich prinzipiell die gleichen Ausgangspunkte hat) abgeleitet hat. Sie hat folgenden Inhalt:

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 124. 1891.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 405. 1888.

Das Zeichen von $P_0 - D$ stimmt mit dem von $c - c'$ überein. Das heisst, der Gesamtdruck der Lösung übertrifft den des reinen Lösungsmittels bei gleicher Temperatur dann, wenn der Anteil des gelösten Stoffes im Dampfe grösser ist, als in der Flüssigkeit, oder mit anderen Worten, wenn das Destillat reicher an dem gelösten Stoffe ist, als die Ausgangsmischung. Umgekehrt ist der Gesamtdruck der Lösung kleiner als der des Lösungsmittels, wenn sich der gelöste Stoff im Rückstande konzentriert. Geht der gelöste Stoff gar nicht in den Dampf über, so wird $c' = 0$, und wir erhalten das Raoultsche Dampfdruckgesetz der Lösungen (I, 717) zurück, von dem wir ausgegangen waren.

Sind schliesslich Destillat und Rückstand gleich zusammengesetzt, so wird die rechte Seite der Gleichung gleich Null, und somit wird auch $P_0 = D$, d. h. der gesamte Dampfdruck ändert sich nicht[1]) gegen den des reinen Lösungsmittels. In diesem Falle bleibt gleichzeitig die Lösung während der Destillation unverändert, während sie in den früheren Fällen hierbei verdünnter, bez. konzentrierter wurde, und zwar besteht diese Beziehung für alle Konzentrationen, innerhalb deren die Gleichung gültig ist.

Die vorstehenden Erörterungen gelten für die genauere Formel ebenso, wie für die einfache. Denn in dem mittleren Falle, wo $P_0 = D$ ist, werden beide identisch, und in den beiden angrenzenden Gebieten $P_0 > D$ und $P_0 < D$ haben $c - \frac{D}{P_0} c'$ und $c - c'$ immer gleiches Zeichen.

---

[1]) Man darf diesen Fall durchaus nicht mit dem der Lösungen von konstantem Siedepunkt verwechseln, welche dadurch entstehen, dass die Kurve des gesamten Dampfdruckes ein Maximum oder Minimum hat; eine solche Verwechselung scheint Planck (a. a. O. S. 408) begangen zu haben. Die im Text gegebene Gleichung gilt nur für verdünnte Lösungen und für den Fall, dass der Teilungskoëffizient zwischen Lösung und Dampf gleich Eins ist; dann ist der gesamte Dampfdruck unabhängig von der Konzentration (innerhalb des Gebietes der verdünnten Lösungen) und wird als Funktion der Konzentration durch eine zur Achse der letzteren parallele Gerade dargestellt. In dem von Konowalow erwähnten Falle eines Maximums oder Minimums des gesamten Dampfdruckes handelt es sich dagegen um konzentrierte Lösungen, deren gemeinsamer Dampfdruck keineswegs unabhängig von der Konzentration und auch nicht gleich dem Dampfdrucke des Lösungsmittels ist. Vielmehr ist der Teilungskoëffizient im Gegensatze zu dem Henryschen Gesetze eine Funktion der Konzentration, und geht nur bei einem bestimmten Werte durch Eins. Die Kurve des gemeinsamen Dampfdruckes ist keine zur Konzentrationsachse parallele Gerade, sondern hat nur bei einem bestimmten Werte eine parallele Tangente.

Planck hat (a. a. O.) seine Formel auf die Messungen von Konowalow[1]) angewendet, um die Konzentration des gelösten Stoffes im Dampfzustande zu berechnen, und A. Winkelmann[2]) hat die Ergebnisse in folgender Weise einer experimentellen Prüfung unterzogen. Von einer grösseren Menge des Gemisches wurde teils durch Verminderung des äusseren Druckes, teils durch Durchleiten eines langsamen Luftstromes ein geringer Betrag abdestilliert und dieser auf seine Zusammensetzung durch Messung des Brechungsvermögens analysiert. Vorversuche hatten ergeben, dass beide Methoden gleiche Resultate ergaben, wenn man den Luftstrom langsam genug nimmt; anderenfalls wird leicht von der in grösserer Menge verdampfenden Flüssigkeit zu wenig erhalten. Die abdestillirte Menge brauchte nur gering zu sein, bei dem benutzten Abbeschen Refraktometer genügten 0·08 g.

Die Versuche wurden mit Propylalkohol und Wasser angestellt, da der von Planck berechnete Isobutylalkohol eine Destillat lieferte, welches sich in zwei Schichten sonderte und somit nicht im Refraktometer analysiert werden konnte. Zur Messung gelangte ein Gemisch mit 6·2 Prozent Alkohol, für welches die Dampfdruckverhältnisse von Konowalow untersucht worden waren. Die Gesamtergebnisse sind in der folgenden der erwähnten Abhandlung von Nernst entnommenen Tabelle enthalten.

						Prozent Alkohol		
Temp.	P_0	D	P	p	c′	beob.	ber. P	ber. N
17·65	15·0	20·8	14·7	6·1	0·293	—	64·2	58·0
31·5	31·3	—	30·7	—	—	52·3	66·0	59·4
40·3	55·7	79·4	54·6	24·8	0·312	57·4	67·2	60·2
51·0	96·7	138·7	94·8	43·9	0·316	60·8	67·7	61·9

Unter ber. P stehen die nach der vereinfachten, unter ber. N di[e] nach der genaueren Formel berechneten Werte. Wie man sieht, stimme[n] die letzteren weit besser mit den beobachteten Werten überein. D[ie] grossen Unterschiede sind zu erwarten, da zwischen P_0 und D Unte[r]schiede von mehr als 20 Prozent vorhanden sind.

72. **Siedetemperaturen der Lösungen flüchtiger Stoffe.** Für de[n] einfacheren Fall, dass der aus einer Lösung sich entwickelnde Dam[pf] nur das Lösungsmittel und nicht (in messbarer Menge) den gelöste[n] Stoff enthält, ist das Gesetz bereits (I, 723) mitgeteilt worden, na[ch] welchem der Siedepunkt proportional der Menge des gelösten Stoff[es] steigt, und zwar für äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe u[m]

[1]) Wied. Ann. **14**, 43. 1881.
[2]) Wied. Ann. **39**, 1. 1890.

gleichviel; der Erhöhungskoëffizient steht in einfacher Abhängigkeit von dem Siedepunkt und der Verdampfungswärme des Lösungsmittels.

Das Gesetz ist, wie Arrhenius[1]) gezeigt hat, eine unmittelbare Folgerung des Gesetzes der Dampfdruckverminderung. Dem entsprechend muss sich eine ähnliche Betrachtung, wie die eben gegebene, auch auf die Siedepunkte der Lösungen flüchtiger Stoffe anwenden lassen. Dies ist auch bereits von Planck[2]) geschehen; in einfacherer Weise jedoch durch W. Nernst[3]).

Sind auf N Mole des Lösungsmittels n Mole eines flüchtigen Stoffes gelöst, so ist der Teildruck des Lösungsmittels $P = P_0 \frac{N}{N+n}$, wo P_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Siedetemperatur der Lösung unter dem Barometerstande B bedeutet. Der Teildruck des gelösten Stoffes sei p; dann ist $B = P + p$, und durch Einsetzen des obigen Wertes erhalten wir

$$p = B - P_0 \frac{N}{N+n}.$$

Die Abweichung von der Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels (die positiv oder negativ sein kann) durch die Zufügung der n Mole des gelösten Stoffes sei $\varDelta$; ferner werde der Temperaturkoëffizient des Dampfdruckes dP_0/dT mit β bezeichnet; dann ist $P_0 = B + \beta\varDelta$, und damit

$$p = B\left(\frac{n}{N+n} - \frac{\beta\varDelta}{B} \cdot \frac{N}{N+n}\right).$$

Den Wert von $\beta = dP_0/dT$ kann man entweder experimentell aus der Dampfdruckkurve bestimmen, oder nach der bekannten Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{B\varrho}{RT^2}$$

berechnen, wo ϱ die molekulare Verdampfungswärme und R die Gaskonstante ist. Für nichtflüchtige Stoffe, wo $p = 0$ ist, geht die Formel natürlich in die oben erwähnte einfache über.

Beachtet man, dass $p/B = c'$, gleich dem Verhältnis der beiden Stoffe im Dampfe, und $n/(N+n) = c$, gleich dem Verhältnis der Stoffe in der Flüssigkeit ist, so kann man alsbald die Gleichung auf die Form bringen

$$c - c' = \frac{\beta\varDelta}{B} \cdot \frac{N}{N+n} = \frac{\beta\varDelta}{B} \cdot \frac{P}{P_0}.$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 550. 1891.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 411. 1888.

[3]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 128. 1891.

Hieraus ergiebt sich, ganz entsprechend den für den Druck er- erhaltenen Beziehungen, dass $c - c'$ dasselbe Zeichen hat, wie Δ und gleichzeitig damit Null wird. Wenn also der Siedepunkt eines Lösungsmittels durch den Zusatz eines flüchtigen Stoffes sinkt, so ist in dem Dampfe mehr von diesem enthalten, als in der Lösung, und umgekehrt: bleibt der Siedepunkt unverändert, so hat der Dampf und der Rückstand die gleiche Zusammensetzung[1]).

Ganz ebenso, wie für die Molekulargewichtsbestimmung der nichtflüchtigen Stoffe sich die Methode der Siedepunktserhöhung genauer und bequemer erwiesen hat, als die der Dampfdruckmessung, so gilt dasselbe für den hier vorliegenden Fall. Aus der Messung des Siedepunkts kann man sicherer, als aus Dampfdruckmessungen das Teilungsverhältnis des gelösten Stoffes zwischen Flüssigkeit und Dampf ermitteln, vorausgesetzt, dass kein Zweifel über das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit besteht.

Was die experimentelle Prüfung dieser Formel anlangt, so liegt hierüber nur die Bemerkung von Nernst[2]) vor, dass er bei Benzol und Chloroform in ätherischer Lösung die Siedepunktserhöhungen der Konzentration proportional und um 20, bez. 10 Prozent geringer gefunden habe, als sich aus den Molekulargewichten für den Fall der Nichtflüchtigkeit berechnen würde. Die vollständige Durchführung der Kontrolle durch die Analyse des aus der Lösung entweichenden Dampfes fehlt indessen.

73. **Chemische Vorgänge in der Lösung. Der einfachste Fall.** Ebenso wie bei der Lösung von Gasen in Flüssigkeiten gestalten sich die einfachen Beziehungen mannigfaltiger, wenn sich der gelöste Anteil (teilweise) in einem anderen Zustande befindet, als der Dampf. Zunächst wird wieder im Anschlusse an die S. 558 u. ff. gegebenen Erörterungen zu sagen sein, dass über die Frage, ob der gelöste Stoff mit dem Lösungsmittel eine Verbindung bildet oder nicht, aus der Form des Dampfdruckgesetzes oder aus dem Werte der dabei auftretenden Koëffizienten keine Auskunft gewonnen werden kann, solange keine Änderung der Zahl der Molekeln eintritt. Die Beschaffenheit der Molekeln kann in beiden Zuständen verschieden sein; wenn aber aus je n Molen des

[1]) Die letzte Formel ist gleichfalls von Planck in seiner oben erwähnten Arbeit gegeben worden, jedoch unter Fortlassung des Faktors P/P_0, entsprechend der (entbehrlichen) Voraussetzung, dass auch im Dampfe die relative Konzentration des gelösten Stoffes klein sei.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 129. 1891.

im Dampfzustande vorhandenen Stoffes n Mole irgend einer Verbindung (z. B. eines Hydrats) entstehen, so bleibt die Proportionalität zwischen den Konzentrationen im Dampf- und im Lösungszustande erhalten.

Der Grund hiervon ist, wie a. a. O. bemerkt worden ist, hier aber zur mehreren Klarheit wiederholt sei, dass auch in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen den veränderten und den unverändert gebliebenen Anteilen des gelösten Stoffes besteht, durch welches zwischen beiden (unter der gemachten Voraussetzung, dass die Zahl der Mole sich nicht ändert) gleichfalls Proportionalität bedingt wird. Da gemäss dem Henryschen Gesetz zwischen der Konzentration im Dampf und in der Lösung bezüglich des unverändert gebliebenen Anteils Proportionalität besteht, andererseits wegen des Massenwirkungsgesetzes eine solche auch zwischen der unveränderten und der veränderten Menge erhalten bleibt, so folgt notwendig auch Proportionalität zwischen der Konzentration im Dampf und der gesamten gelösten Menge.

Ein Mittel die Frage zu beantworten, ob eine äquimolekulare Umwandlung in der Lösung eintritt, ist also in der Form des Löslichkeitsgesetzes nicht zu finden. Wohl aber würde ein solches zu erlangen sein, wenn man aus unabhängigen Betrachtungen Aufschluss über die Werte der auftretenden Löslichkeitskoëffizienten erlangen könnte und diese mit den thatsächlich beobachteten vergliche.

74. Verwickeltere Fälle. Aufschluss über Vorgänge in der Lösung erlangt man indessen, wenn die Molenzahl in der Lösung eine andere ist, als im Dampf, oder experimentell gesprochen, wenn der osmotische Druck in der Lösung vom Dampfdruck bei gleicher Konzentration (und gleicher Temperatur) verschieden ist. Von W. Nernst[1]) sind zwei derartige Fälle, Essigsäure in Benzol und Wasser in Äther, eingehender untersucht worden. Im ersten Falle hat sich aus den Gefrierpunktsbestimmungen (I, 750) ergeben, dass Essigsäure in der Benzollösung wesentlich der Formel $C_4H_8O_4$ entspricht, also Doppelmolekeln bildet, während sie im Dampfzustande aus einfachen und doppelten Molekeln, aber bei den hier vorliegenden Temperatur- und Druckverhältnissen vorwiegend aus den ersteren besteht. Man wird aus diesem Grunde nicht erwarten können, dass zwischen der Konzentration der gesamten Essigsäure im Dampf und in der Lösung Proportionalität besteht, und ebensowenig, dass sich eine solche zwischen der Konzentration der Essigsäure in der Lösung und der Änderung des Siedepunktes einstellen wird.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 129. 1891.

In der That veranlasst der Zusatz von Essigsäure zu Benzol zuerst eine Erniedrigung, dann aber eine Erhöhung des Siedepunktes, so dass bei etwa 4·5 Prozent Essigsäure der Siedepunkt der Lösung gleich dem des reinen Benzols ist. Die beobachteten Änderungen des letzteren

Fig. 70.

durch den Zusatz von m Prozent Essigsäure sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben; zur mehreren Veranschaulichung ist die Beziehung in Fig. 70 auch gezeichnet[1]).

Siedepunktserhöhung von Benzol durch Essigsäure.

m	Δ	m	Δ
0·150	—0·070	4·13	—0.066
0·663	—0·139	5·00	—0·032
1·64	—0·152	6·83	+0·063
1·87	—0·155	7·53	+0·118
2·60	—0·132	8·42	+0·180

Um nun das „Verteilungsgesetz", nach welchem das Verhältnis der Konzentrationen sowohl der einfachen wie der Doppelmolekeln der Essigsäure in beiden Phasen konstant ist, zu prüfen, hat man diese einzelnen Werte zu berechnen. Zunächst werde die Zahl n der gelösten Molekeln berechnet.

Ist x der Dissociationsgrad der Doppelmolekeln (Molekulargewicht = 120) in der Lösung, so ist in 100g Benzol $n = (1 + x)\,m/120$. Die Dissociation x hat einen kleinen Wert; Nernst schätzt sie auf 0·1 für

[1]) Aus der Zeichnung ergiebt sich, dass der zu m = 5 gehörige Wert von Δ — 0·032 sein muss, so dass das + -Zeichen in der Abhandlung ein Druckfehler ist.

= 0·663. Für die anderen Lösungen muss sie nach der Formel für ·äre Dissociation berechnet werden, wonach $\frac{m x^2}{1-x} = \text{const.}$ ist; setzt n die eben angegebenen Werte x = 0·1, m = 0·663 ein, so folgt $\frac{x^2}{-x} = 0{\cdot}0074$, wonach sich die x für die übrigen Werte ergeben.

Anderseits ist N = 100/78, wo 78 das Molekulargewicht des Ben- ist; für $n/(N+n) = r$ folgt daher $r = \frac{m(1+x)}{154{\cdot}4 + m(1+x)}$, wo das n Nenner neben 154·4 vernachlässigt werden kann.

In der Gleichung von S. 591, $p = B\left(\frac{n}{N+n} - \frac{\beta\varDelta}{B}\cdot\frac{N}{N+n}\right)$ erhal- wir durch Einsetzen dieser Werte, wenn noch für β der aus der dampfungswärme berechnete Wert 22·2 und B = 750 mm Queck- er gesetzt wird,

$$p = 750 r - 22{\cdot}2 \varDelta (1 - r).$$

Die Ergebnisse befinden sich in der nachstehenden Tabelle unter ·r. 1.

m	x	p ber. 1	p ber. 2	d	ξ
0·150	0·20	2·4	2·6	2·24	0·87
0·663	0·10	6·6	6·5	2·44	0·70
1·64	0·065	11·8	11·6	2·61	0·60
1·87	0·061	12·9	12·6	2·63	0·58
2·60	0·055	16·1	15·7	2·71	0·54
4·13	0·042	21·8	21·4	2·81	0·48
5·00	0·038	23·6	23·9	2·83	0·47
6·83	0·033	31·4	31·1	2·96	0·40
7·53	0·031	33·5	33·4	2·99	0·38
8·42	0·029	36·4	36·5	3·02	0·36

Zunächst ergiebt sich, dass der Teildruck der Essigsäure im Dampf ıeswegs der Konzentration m in der Lösung proportional ist. Wohl r soll die Konzentration der Mole $C_2H_4O_2$, sowie die der Mole $C_4H_8O_4$ beiden Phasen proportional sein; wir berechnen die ersteren Kon- trationen.

Für den Dampf lässt sich der Dissociationsgrad ξ aus der Dampf- ıte d ermitteln. Für letztere hat Gibbs eine Formel gegeben, welche vorhandenen Beobachtungen zusammenfasst, und nach der die in Tabelle gegebenen Werte von d berechnet sind. Da 4·146 die Dichte Doppelmolekeln der Essigsäure ist (Luft = 1), so folgt (S. 319)

$$\xi = \frac{4{\cdot}146 - d}{d},$$

welche Werte gleichfalls in die Tabelle eingetragen sind. Die Koncentration der einfachen Molekeln im Dampf ist proportional dem Produkt von Dichte, Druck und Dissociationsgrad, also proportional

$$p.d\frac{4{\cdot}146-d}{d}=p(4{\cdot}146-d),$$

die in der Lösung ist proportional mx[1]), so dass wir haben

$$p=\frac{mx}{4{\cdot}146-d}\cdot \text{const};$$

wird die Konstante gleich 15·76 gesetzt, so ergeben sich die unter p ber. 2 in der Tabelle gegebenen Werte, welche wie man sieht, genügend mit denen unter p ber. 1 übereinstimmen, und somit die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen bestätigen.

In der gleichen Abhandlung teilt Nernst noch eine ähnliche Rechnung an Beobachtungen von Beckmann über die Siedepunkte von Äther-Wassergemischen mit. Auch hier finden starke Abweichungen von der Proportionalität zwischen Gehalt und Siedepunktsänderung statt, und eine Berechnung der Zahlen führt auf die Annahme, dass Wasser in Äther in gesättigter Lösung etwa zur Hälfte aus einfachen und zur Hälfte aus doppelten Molekeln besteht.

75. **Der Zustand der Stoffe in verdünnter Lösung.** In den vorausgegangenen Erörterungen ist bereits wiederholt von einer wichtigen Verallgemeinerung Gebrauch gemacht worden, welche nunmehr ausdrücklich ausgesprochen werden soll: dass nämlich für Stoffe in verdünnter Lösung, auch bezüglich des chemischen Gleichgewichts, die gleichen Gesetze gültig sind, wie für Gase.

Es ist an früherer Stelle (I, 671) des breiteren dargelegt worden, wie ein solcher Satz für die stöchiometrischen Beziehungen der Stoffe in verdünnter Lösung gültig ist. Man kann die Gesamtheit jener Beziehungen dahin zusammenfassen, dass Volum, (osmotischer) Druck und Temperatur für stöchiometrisch vergleichbare Mengen gelöster Stoffe die gleichen colligativen Beziehungen ergeben, wie für Gase. Ihren Ausdruck erhält dies Gesetz dadurch, dass die der Menge proportionale Konstante der Gleichung $pv=RT$ für chemisch vergleichbare Mengen

[1]) In der Abhandlung von Nernst ist die Konzentration der normalen Molekeln proportional $m\sqrt{\frac{1-x}{m}}=\sqrt{m(1-x)}$ gesetzt. Der Ausdruck ist nicht unrichtig, aber von unnötiger Umständlichkeit.

gleiche oder einfach multiple Werte hat. Es lässt sich daher ein System solcher Mengen aufstellen, in welchem die Gesetzmässigkeiten chemischer Umwandlungen einen einfachen Ausdruck annehmen, wenn man sie so bestimmt, dass die Konstante R für alle gelösten Stoffe gleich und auch der Gaskonstante gleich ist. Man pflegt solche Mengen Molekulargewichte zu nennen; indessen ist die mit dieser Bezeichnung verbundene hypothetische Anschauung für die Ausbildung des Systems keineswegs notwendig, wie sich aus der eben gegebenen Darlegung ersehen lässt.

Die Ausdehnung der stöchiometrischen Gesetze des osmotischen Druckes auf die chemischen Gleichgewichte gelöster Stoffe ist bereits von van't Hoff, dem Entdecker jener Beziehungen versucht worden, konnte aber damals wegen der noch nicht gedeuteten Koëffizienten i (S. 185) nicht richtig durchgeführt werden. Nachdem diese Deutung durch Arrhenius bewerkstelligt worden war, hat Ostwald (S. 190) zunächst den einfachsten Fall der Dissociation eines binären Elektrolyts mit Erfolg behandelt, worauf die gleichen Grundlagen auf zahlreiche und wichtige weitere Fälle angewendet wurden.

Wegen der völligen Übereinstimmung der Zustandsgleichung für Gase und gelöste Stoffe bedürfen die für jene entwickelten Formen gar keiner Umgestaltung, um für Lösungen anwendbar zu sein. Die Ausdrücke, welche Konzentrationen enthalten, bleiben auch in der Deutung unverändert; die, in denen Drucke vorkommen, müssen auf osmotische Drucke umgedeutet werden. Damit ist alles Erforderliche geschehen.

76. **Die wirksame Menge gelöster Stoffe.** Das Henrysche Gesetz führt (S. 554) zwar zu dem Schlusse, dass die wirksame Menge gelöster Stoffe proportional der Konzentration ist, und dem gleichen Gesetze daher wie die der Gase folgt; über den absoluten Wert der wirksamen Menge ist aber dadurch noch nichts ausgesagt, und dieser bestimmt sich erst aus einem für jeden Stoff und jedes Lösungsmittel besonders zu ermittelnden Koëffizienten, der ausserdem als eine Funktion der Temperatur angesehen werden muss. In dem einfachsten Falle eines Gases wird dieser Koëffizient durch die Löslichkeit (I, 616) gegeben, d. h. das Verhältnis des Volums des absorbierten Gases zu dem Volum der absorbierenden Flüssigkeit.

Steht nämlich ein Gas mit irgend einem chemischen Gebilde im Gleichgewicht, so kann, wie bereits mehrfach bemerkt worden ist, das Gas durch jedes beliebige andere chemische Gebilde ersetzt werden, mit dem es unter gleichen Umständen im Gleichgewicht ist (vorausgesetzt, dass die übrigen Bestandteile der Gebilde nicht aufeinander rea-

gieren). Die räumliche Konzentration des Stoffes wird in diesen verschiedenen Gebilden verschieden sein, da sie aber im Gleichgewicht sind, so wird man seine wirksame Menge überall gleich gross setzen können, indem man eben die wirksame Menge entsprechend definiert. Um also die Faktoren zu bestimmen, welche die räumlichen Konzentrationen in wirksame Mengen übersetzen, haben wir zunächst einen Normalzustand zu wählen, für den wir den Faktor gleich Eins setzen, und hierfür bietet sich der **Gaszustand** als der geeignetste dar.

Schreiben wir das Henrysche Gesetz in der Form $c_f = \beta c_g$, so ist β der Faktor, mit welchen die Gaskonzentration zu multiplizieren ist, um die Lösungskonzentration des Gleichgewichts zu ergeben; $1/\beta$ ist daher der Faktor, mit welchem die Lösungskonzentration zu multiplizieren ist, um die **wirksame Menge des gelösten Stoffes** zu ergeben. Schreiben wir in der Gleichung $c_g = c_f/\beta$ für c den Bruch m/v, wo v das Volum der Flüssigkeit und m die Menge des gelösten Stoffes ist, so folgt $c_g = \frac{m}{\beta v}$, und wir sehen, dass sich der gelöste Stoff verhält, als wäre er gasförmig in dem Volum βv enthalten; die Löslichkeit β ist also der Faktor, mit dem man das Volum der Lösung multiplizieren muss, um das „wirksame Volum“ des gelösten Stoffes zu erhalten.

Gewöhnlich ist die Löslichkeit β der Gase kleiner als Eins, d. h. das fiktive Volum der Lösung ist kleiner, als das gemessene. Doch giebt es auch Fälle, wo es grösser ist, ohne dass darum die einfachen Lösungsgesetze schon erheblich unrichtig werden; dies ist beispielsweise bei Stickoxydul und Kohlensäure der Fall, welche bei niedriger Temperatur sich in weniger als ihrem Volum Wasser lösen. Man würde also irren, wenn man aus der kleinen Löslichkeit der sogenannten permanenten Gase in Wasser und anderen Flüssigkeiten den Schluss zöge, dass jenes fiktive Volum etwa „der Zwischenraum zwischen den Molekeln“ wäre, wie dies schon Dalton vermutet hat, aber nicht hat begründen können.

Ausser für gelöste Gase kann man das wirksame Volum auch für flüchtige Flüssigkeiten aus der Konzentration des gesättigten Dampfes berechnen; allgemein kann man es für jeden Stoff ermitteln, der in Gestalt einer Gasphase mit irgend einem Gebilde im Gleichgewicht ist. Hat man es für ein flüssiges oder festes Gebilde ermittelt, so erfährt man mittels jedes weiteren Gleichgewichtsversuches, an welchem dies Gebilde beteiligt ist, für die entsprechenden anderen Phasen, und es ist somit ganz allgemein die Aufgabe, die wirksame Menge dieses Stoffes in vergleichbarem Masse festzustellen, lösbar.

Nicht lösbar ist dagegen die Aufgabe in dem Falle, dass von dem Stoffe keine Gasphase bekannt ist. Die den Gasgesetzen entsprechenden Lösungsgesetze helfen hier nicht, denn zwei Lösungen, in denen ein Stoff gleichen osmotischen Druck hat, sind keineswegs im Lösungsgleichgewicht. Hier bleibt nur übrig, für irgend einen bestimmten Zustand die wirksame Menge willkürlich festzustellen; dann besteht immer die Möglichkeit, für jedes andere Gebilde den darauf bezüglichen Koëffizienten experimentell zu ermitteln.

77. **Beispiele. Die Dissociation des gelösten Stickstoffperoxyds.** Vermöge der Gültigkeit der Gasgesetze für verdünnte Lösungen erlangen wir die Möglichkeit, die im vorigen Kapitel entwickelten Gesetze für das Gleichgewicht hylotroper Gase auf das Gleichgewicht gelöster Stoffe anzuwenden. In gleicher Weise werden sich auch die für heterogene Gleichgewichte erster Art geltenden Beziehungen bei Lösungen wiederfinden, so dass wir eine vollständige Wiederholung der Verhältnisse des Gleichgewichts erster Ordnung in diesem besonderen Falle des Gleichgewichts zweiter Ordnung, dass einer der flüssigen Bestandteile stark überwiegt, zu erwarten haben.

Zunächst ist zu fragen, ob das Gesetz der homogenen Dissociation, wie es in der Formel S. 306 ausgedrückt ist, im Falle der Lösungen geprüft worden ist. Dies ist geschehen, und zwar gerade in demselben Falle, in welchem es bei den Gasen geprüft worden ist: im Falle des Stickstoffhyperoxyds. Der Gegenstand ist von J. T. Cundall[1]) experimentell untersucht worden, und zwar war die Analyse auf den Umstand begründet, dass die bekannte gelbrote Farbe wesentlich von der Form NO^2 herrührt, während der Form N^2O^4 keine, oder doch nur eine sehr geringe Färbung zugeschrieben werden kann. Mit Hilfe eines kolorimetrischen Verfahrens bestimmte Cundall für eine Anzahl von Lösungen in Chloroform die Farbstärken im Vergleich zu reinem Hyperoxyd bei 0°. Um hieraus den absoluten Betrag der Konzentration an NO^2 zu finden, verglich er dieses mit einer Säule von Stickstoffhyperoxyddampf, deren Gehalt an NO^2 nach einer Formel von Gibbs[2]) berechnet wurde. Daraus ergab sich unter der wenigstens annähernd richtigen Voraussetzung, dass die Farbstärke des NO^2 im gelösten und gasförmigen Zustande gleich ist, dass reines Hyperoxyd bei 0° nur 0.0468 Prozent NO^2 enthält; mit Hilfe dieser Zahl wurde für die ausgedehnteste Versuchsreihe bei 0° folgende Tabelle gefunden:

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, 1076. — Dazu Ostwald, ebenda 1892, 242.
[2]) Amer. Journ. of Sc. 18, 1879.

Volumprozente in der Lösung	Volum in Liter auf ein Mol	Relative Dissociation	Absolute Dissociation	$\frac{1}{v} \cdot \frac{x^2}{1-x} \times 10^6$
1·44	4·28	5·1	0·00239	1·34
3·0	2·06	3·25	0·00152	1·12
4·0	1·54	3·1	0·00145	1·36
5·3	1·16	2·99	0·00140	1·69
7·1	0·87	2·46	0·00115	1·51
7·5	0·82	2·64	0·00124	1·87
7·6	0·81	2·35	0·00110	1·49
8·9	0·69	1·95	0·00091	1·20
10·1	0·62	2·44	0·00114	2·10
10·37	0·60	2·58	0·00121	2·44
10·4	0·60	2·60	0·00122	2·46
13·0	0·47	1·97	0·00092	1·80

Die erste und dritte Spalte sind von Cundall gegeben. Aus ersten wurde die zweite folgendermassen abgeleitet. Ein Mol oder N^2O^4 haben, da die Dichte 1·4903 ist, das Volum $\frac{92}{1{\cdot}4903} = 61{\cdot}7$ das Molekularvolum einer Lösung, in welcher n Volumprozente enthalten sind, beträgt somit $\frac{61{\cdot}7 \times 100}{n}$ ccm oder $\frac{6{\cdot}17}{n}$ Liter. vierte Spalte ergiebt sich aus der dritten durch Multiplikation 0·000468, dem Bruchteil dissociierten Hyperoxyds in der unverdü Substanz.

Die für den Vorgang gültige Gleichgewichtsgleichung ist dieselbe, die für die Dissociation im Gaszustande gültig ist, nä $\frac{x^2}{1-x} = kv$, wo x der Bruchteil des N^2O^4, der in NO^2 zerfalle und v das Volum (in Litern für ein Mol) bedeutet. Wie man au letzten Kolumne, welche die k-Werte enthält, ersieht, zeigen die von k mit Ausnahme der ersten zwar grosse, aber unregelm Schwankungen um den Mittelwert. Viel besser stimmt eine bei beobachtete Reihe:

Volumprozente	Molekularvolum	Relative Dissociation	Absolute Dissociation	$\frac{1}{v} \cdot \frac{x^2}{1-x} \times 10$
9·93	0·62	3·8	0·00178	5·1
6·0	1·03	4·4	0·00206	4·1
4·8	1·28	4·5	0·00211	3·5
3·6	1·71	5·7	0·00267	4·2
2·5	2·47	6·5	0·00304	3·7
2·0	3·1	7·0	0·00328	3·5
1·6	3·9	8·06	0·00377	3·6
1·4	4·4	8·7	0·00407	3·8
0·8	7·7	11·2	0·00524	3·6

Es hat im Hinblick auf S. 598 einiges Interesse, die hier gefundenen Zahlen mit denen zu vergleichen, welche das Stickstoffhyperoxyd im leeren Raume giebt. Dazu dient uns die Angabe von S. 320, dass bei 0° das Gas von der Dichte 2·90 unter einem Drucke von 25·066 cm zu 0·102 dissociiert ist. Daraus folgt, dass ein Mol des Gases, welches bei 0° und 76 cm im unzersetzten Zustande das Volum von 22·3 Liter einnehmen würde, thatsächlich das Volum $\frac{22{\cdot}3 \times 76 \times 1{\cdot}102}{25{\cdot}066} = 74{\cdot}7$ Liter hat. Berechnet man hieraus die Konstante $k = \frac{1}{74{\cdot}7} \cdot \frac{(0{\cdot}102)^2}{0{\cdot}898} = 2{\cdot}09 \times 10^{-4}$, so findet man sie etwa 400 mal grösser, als die für Chloroformlösung gültige von $0{\cdot}5 \times 10^{-6}$. Die Dissociation ist somit in der Lösung sehr viel geringer, als im leeren Raume, und um den gleichen Dissociationsgrad hervorzubringen, muss das 400fache Volum von Chloroform genommen werden.

Über den Einfluss der Temperatur auf den Betrag der Dissociation wurden gleichfalls Versuche angestellt. Aus der mittleren Reihe mit 3 Volumprozent, also dem Molekularvolum v = 2·06 Liter, ergab sich:

Temperatur	v	Const. × 10⁶
0 °	0·00152	1·12
5·1	0·00225	2·5
10·9	0·00318	4·9
15·0	0·00375	6·8
20·0	0·00533	10·4
25·0	0·00725	25·5

Die Zahlen verlaufen nicht sehr regelmässig, doch zeigen sie, dass die Konstante exponentiell mit steigender Temperatur zunimmt, indem für je 5° etwa der doppelte Wert erreicht wird.

In einer zweiten Mitteilung[1]) hat Cundall seine Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln wiederholt und bedeutende Abweichungen bei gleicher Konzentration gefunden. Die Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen angestellten Messungen hat er nur in Gestalt der relativen Dissociationsgrade gegeben, indem wie früher die Färbung von 1 ccm Hyperoxyd bei 0° als Einheit benutzt wurde. Nachstehend habe ich aus seinen Zahlen die Gleichgewichtskonstanten berechnet[2]). Die erste Tabelle enthält die beobachteten Dissociationen, die zweite die daraus berechneten Konstanten und deren Verhältnis.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1895, 794.

[2]) Bei der Angabe des Volums ist auf die Wärmeausdehnung der Lösungsmittel keine Rücksicht genommen worden. Dies schien erlaubt, da die Konstanten Unsicherheiten von mehreren Prozenten enthalten.

Lösungsmittel	Volum	Dissociation bei 10°	20°	30°
Chloroform	3·36	0·00360	0·00680	0·0124
Methylenchlorid	3·39	0·00290	0·00562	0·0106
Tetrachlormethan	3·48	0·00463	0·00819	0·0143
Äthylenchlorid	3·45	0·00197	0·00407	0·0702
Äthylidenchlorid	3·13	0·00323	0·00600	0·0109
Benzol	3·33	0·00215	0·00431	0·00796
Chlorbenzol	3·40	0·00304	0·00562	0·00992
Brombenzol	3·22	0·00314	0·00547	0·00936
Bromoform	3·39	0·00234	0·00515	0·00983
Bromäthyl	2·93	0·00328	0·00632	0·0114
Äthylenbromid	3·34	0·00365	0·00585	0·00950
Siliciumchlorid	3·34	0·00705	0·0122	0·0243
Schwefelkohlenstoff	3·20	0·00570	0·0105	0·0179
Essigsäure	3·25	0·00107	0·00215	0·00398

	Konstante $\times 10^6$ für 10°	20°	30°	Verhältnis $k_{20}:k_{10}$	$k_{30}:k_{20}$
Chloroform	3·9	12·9	46	3·3	5·5
Methylenchlorid	2·5	9·3	33	3·7	3·5
Tetrachlormethan	6·3	19·8	61	3·0	3·1
Äthylenchlorid	1·13	4·5	14·0	4·0	3·1
Äthylidenchlorid	3·3	11·5	38	3·5	3·4
Benzol	1·39	5·6	19·0	4·0	3·4
Chlorbenzol	2·7	9·3	29	3·5	3·1
Brombenzol	3·1	9·3	27	3·0	2·9
Bromoform	1·61	7·8	28	4·9	3·6
Bromäthyl	3·7	13·6	44	3·7	3·3
Äthylenbromid	5·0	10·2	27	2·1	2·6
Siliciumchlorid	14·8	44	172	3·0	4·0
Schwefelkohlenstoff	10·2	34	102	3·3	3·0
Essigsäure	3·5	14·2	49	4·0	3·4

Wie man sieht, schwanken je nach der Natur des Lösungsmit
die Konstanten in Grenzen wie 1:7. Die „dissociierende Kraft“
verschiedenen Lösungsmittel ist, wie Cundall (a. a. O.) sagt, in er
Annäherung eine additive Eigenschaft der Bestandteile, doch lehren z
die Unterschiede zwischen Äthylen- und Äthylidenchlorid, dass kon
tutive Einflüsse von ziemlich hohem Betrage vorhanden sind.

Der Einfluss der Temperatur erweist sich als ziemlich, aber d
nicht ganz übereinstimmend. Für 10° Temperaturerhöhung nehmen
meisten Konstanten auf etwas mehr als das Dreifache zu, doch inn
halb weiter Grenzen, deren äusserste Werte 2·1 (Äthylenbromid) u
4·9 (Bromoform) sind.

Berechnet man den Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des gasförmigen Hyperoxyds, so ergiebt sich nach den Versuchen von Natanson für den Druck von 49·16 cm bei 21° eine Dissociation von 0·192, woraus die Konstante zu $1·03 \times 10^{-3}$ folgt. Da sie oben für 0° zu $0·209 \times 10^{-4}$ berechnet wurde, so ist das Verhältnis zwischen beiden Temperaturen rund 1:5. Diese Zahl ist etwas kleiner als bei den meisten Lösungsmitteln, wo das Verhältnis zwischen 5·4 und 17·4 für den Zwischenraum 10° bis 30° schwankt. Daraus geht, gemäss der mehrfach benutzten Formel, hervor, dass die Dissociationswärme des Hyperoxyds in den Lösungen im allgemeinen grösser ist als in Gasgestalt, doch bildet die letztere einen Grenzwert, der von einigen Flüssigkeiten nahezu erreicht wird.

78. **Beziehung zwischen den Koëffizienten der Löslichkeit und des Gleichgewichts.** Angesichts der vorstehenden Beobachtungen kann man sich folgende Frage stellen. In der Gasphase, welche sich mit einer flüssigen Lösung von Stickstoffhyperoxyd im Gleichgewicht befindet, muss zufolge des Daltonschen Gesetzes der Nichtbeeinflussung der Bestandteile eines Gasgemenges trotz der Anwesenheit von Dämpfen des Lösungsmittels dasselbe Gleichgewicht mit derselben Konstanten herrschen, wie in reinem Stickstoffhyperoxyd von gleichem Druck und gleicher Temperatur. Es muss demnach zwischen den Löslichkeitskoëffizienten der beiden Formen des Stickstoffhyperoxyds, der Gleichgewichtskonstante im Gase und der in der Lösung eine eindeutige Beziehung bestehen, der zufolge, wenn drei dieser Grössen gegeben sind, die vierte sich aus ihnen berechnen lässt.

Man kann sich diesen Schluss auch folgendermassen entwickeln. Es sei in der Lösung Gleichgewicht zwischen den beiden Formen vorhanden. Von der Lösung werden in einen darüber befindlichen Raum von beiden Formen solche Mengen abdunsten, als den Konzentrationen und den Löslichkeitskoëffizenten entsprechen. Diese Mengen müssen im Gasraume aber im Gleichgewichte sein, denn wären sie es nicht, so könnte man aus dem Gebilde ein Automobile zweiter Art herstellen.

Seien also c_1 und c_2 die Konzentrationen des einfachen und des doppelten Hyperoxyds im Gaszustande, C_1 und C_2 dieselben in der Lösung, so sind die beiden Löslichkeiten durch $\beta_1 = C_1 / c_1$ und $\beta_2 = C_2 / c_2$ definiert. Anderseits gilt vermöge des Massenwirkungsgesetzes $c_1^2 = k c_2$ und $C_1^2 = K C_2$, wo k die Gleichgewichtskonstante im Gase und K die in der Lösung ist. Aus beiden Gleichungspaaren folgt:

$$K/k = \beta_1^2 / \beta_2,$$

eine Formel, die sich leicht auf Gleichgewichte beliebig vieler
erweitern lässt.

Wenn somit das Hyperoxyd in der Lösung z. B. weniger diss
ist, als in dem über der Lösung befindlichen Dampfe, so kan
dies, wenn man will, auf die Ursache zurückführen, dass das d
Hyperoxyd im Lösungsmittel eine grössere Löslichkeit besitzt,
einfache. Umgekehrt kann man auch mit demselben Recht sage
die verhältnismässig grössere Löslichkeit des doppelten Hyperoxyd
rührt, dass sich in der Lösung das einfache vorwiegend in das d
verwandelt. Beide Ausdrücke besagen dasselbe, und man ist ni
rechtigt, eine von den gegenseitig abhängigen Grössen, die Lös
oder den Gleichgewichtskoëffizienten, für die primäre, die and
die sekundäre zu halten.

Derartige Betrachtungen sind in allgemeiner Form zuei
P. Aulich 1887 angestellt, jedoch nicht veröffentlicht worden.
hat W. Nernst unabhängig dieselben Schlüsse entwickelt, und se
gebnisse[1]) sind gleichzeitig mit denen Aulichs zur Mitteilung

Einfachere Fälle dieser Betrachtung sind schon früher (
vorgekommen. Alle solche Beziehungen ergeben sich als unmit
Folgen der überaus brauchbaren Form des zweiten Hauptsatzes
auf eine Art im Gleichgewicht ist, ist auf alle Art im G
gewicht.

79. **Tautomere Umwandlung in Lösung.** Ein einfachere
experimentell noch nicht hinreichend studiertes Beispiel biet
„tautomere“ Umwandlung der Keto- oder Aldoverbindungen in
sprechenden Enolformen (S. 337). Im Gegensatz zu den Erschei
beim Stickstoffhyperoxyd erfolgt hier keine Änderung der Mol
grösse, und demgemäss ist kein Einfluss des Volums, bez. der V
nung zu erwarten, da eine Änderung derselben die wirksame
beider Bestandteile in gleichem Masse trifft. Wir müssen d
schliessen, dass das Gleichgewichtsverhältnis beider Formen in
gegebenen Lösungsmittel nur von dessen Natur und der Tem
abhängig sein kann, nicht aber von der Verdünnung.

Von W. Wislicenus ist (a. a. O.) allerdings bezüglich der
phenylessigester angegeben worden, dass die alkoholische Lös
konzentrierter Form relativ sehr viel mehr von der Ketoverb
enthält, als im verdünnten Zustande. Doch ist dies wohl nur ein
barer Widerspruch, da sich die Angabe auf höchst konzentrie

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 105 u. 137. 1

sungen bezieht, aus welchen sich der Stoff bereits abscheidet, während die theoretische Forderung nur auf verdünnte bis mässig konzentrierte Lösungen Anwendung findet. Doch wird es immerhin von Interesse sein, die Grenzen kennen zu lernen, innerhalb deren jene einfache Beziehung besteht.

Der grosse Einfluss, den die Natur des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht zeigt, tritt in der S. 338 mitgeteilten Tabelle sehr auffällig hervor. Auch hier ist die S. 603 erwähnte Beziehung zu den öslichkeitskoëffizienten gültig, und es ist insbesondere zu erwarten, ass, wenn auch in den mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellten ösungen das Verhältnis beider Formen sehr verschieden ist, in den ämpfen dieser Lösungen beide Formen in demselben (bez. bei verhiedenen Temperaturen in sehr wenig[1]) verschiedenen) Verhältnissen rhanden sein müssen. Eine experimentelle Prüfung dieses Schlusses äre von Interesse.

80. **Chemische Wechselwirkung zwischen beiden Bestandteilen.** eben dem eben betrachteten einfacheren Falle, dass nur einer der iden Bestandteile der Lösung eine chemische Änderung erleidet, können ir alsbald den verwickelteren in Betracht ziehen, dass beide Bestandile chemisch aufeinander einwirken.

Die Untersuchung der Frage gehört der älteren Geschichte der erwandtschaftslehre an, denn es ist bereits mitgeteilt worden, dass die ntersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) über die Bildung n Ester und Wasser aus Alkohol und Säure sich auf einen solchen all beziehen. Auch hat dieser Fall bei der Entwicklung der Theorie r Massenwirkung durch Guldberg und Waage als das erste Beispiel dient, an welchem die Gültigkeit der Theorie erprobt wurde.

Guldberg und Waage fanden zwischen jenen Beobachtungen und ren Rechnungen keine so gute Übereinstimmung, als sie zu erwarten ch berechtigt glaubten. Sie führten deshalb die Idee der Nebenirkungen ein, denen sie einen wesentlichen Einfluss auf die quantitive Gestaltung des Gleichgewichts zuschrieben. Dadurch konnten sie, lerdings auf Kosten der Einfachheit, einen sehr guten Anschluss vischen Beobachtung und Rechnung erzielen.

Viel später als diese Forscher, doch sicher unabhängig von ihnen, at dann van't Hoff[3]) die gleiche Aufgabe in gleichem Sinne aufgegriffen,

[1]) der geringen Umwandlungswärme ist die Verschiebung des Gleich- Temperatur gleichfalls nur als geringfügig anzunehmen.

[2]) (3) **65**, 385. 1862 u. ff.

aber sie dem einfachen Massenwirkungsgesetze gemäss durchgeführt
Ein wesentlicher Fortschritt in der prinzipiellen Auffassung lag darin
dass er die von den älteren Forschern eingeführte „chemische Kraft"
welche dem Produkte der wirksamen Mengen proportional gesetzt wurde
aufgab. Er setzte vielmehr (wie auch Guldberg und Waage in einem
anderen Teile ihrer Arbeit gethan hatten) die Geschwindigkeit de
Reaktion dem Produkte der wirksamen Mengen proportional, und fasst
das Gleichgewicht dynamisch als den Zustand auf, in welchem die Ge
schwindigkeiten der entgegengesetzten Reaktionen einander gleich ge
worden sind.

Ist daher 1 die ursprüngliche Menge Säure in der Volumeinheit
k die des Alkohols, u die des Esters und q die des Wassers, so gil
für den Gleichgewichtszustand:

$$c_1 (1 - u)(k - u) = c_2 u (q + u).$$

Für das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ wurde der Wert 4 gefunden, und dami
ergaben sich die folgenden Tabellen. Zunächst fanden sich für de
Fall $q = 0$ folgende Werte von u:

k	I	II	III	IV	V	Rechn.	VI	VII	VIII	IX	I
0·05					0·05	0·049					
0·08					0·078	0·078					
0·18					0·171	0·171					
0·2						0·189	0·193				
0·28					0·226	0·232					
0·33					0·293	0·311					
0·45						0·389	0·39				
0·5					0·414	0·423	0·429				
0·67					0·519	0·528	0·548				
1	0·6	0·682	0·675	0·672	0·665	0·667	0·665	0·665	0·675	0·648	0·6
1·5			0·792	0·838	0·818	0·785	0·779		0·759		
2		0·87	0·86	0·872	0·858	0·845	0·828	0·831	0·84		0·
2·24					0·876	0·864					
2·8	0·892					0·895	0·856				
3		0·9				0·902	0·882	0·87		0·874	0·
4						0·929	0·902	0·893			
8					0·966	0·945					
8·4						0·949	0·92				
12						0·978	0·932				
19						0·986	0·95				
500						1	1				

Zweitens wurde der Fall berechnet, wo äquivalente Mengen Sä
und Alkohol mit wechselnden Mengen Ester oder Wasser zusamm
gebracht wurden. Die Grösse u ergab sich:

q	I	Rechnung	II	III
0	0·665	0·667	0·665	0·665
0·05	0·639	0·658		
0·13	0·626	0·646		
0·43	0·589	0·604		
0·5		0·596		0·614
0·55		0·59		0·614
0·65	0·563	0·557		
1		0·542	0·559	0·547
1·5		0·5		0·486
1·6	0·521	0·492		
2		0·465	0·452	0·458
3		0·41	0·407	
4		0·368		0·341
6·5		0·288		0·284
11·5		0·212		0·198
23		0·13	0·116	
49		0·07	0·08	

Schliesslich hat van't Hoff auch die übrigen von den Genannten beobachteten Beispiele berechnet, und einen ähnlichen, nicht sehr vollkommenen Anschluss zwischen Versuch und Rechnung gefunden.

Die Ursache wird, abgesehen von den gewöhnlichen Versuchsfehlern, wohl wesentlich darin liegen, dass bei den hier vorhandenen endlichen Konzentrationen die Gleichsetzung der räumlichen Konzentration mit der wirksamen Menge nicht ganz zulässig ist. Wissen wir doch, dass sowohl die Alkohole, wie auch die Säuren in nicht-wässerigen Lösungen Neigung zur Bildung mehrfacher Molekeln neigen (I, 752); noch mehr gilt dies für das Wasser. Somit kann man die im grossen und ganzen unzweifelhaft vorhandene Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung allerdings als einen Nachweis ansehen, dass die benutzten Prinzipien im wesentlichen richtig sind, nicht aber als eine sehr weitgehende zahlenmässige Bewährung derselben.

81. **Spätere Untersuchungen.** Das Problem der chemischen Vorgänge zwischen den Bestandteilen binärer Gemenge wurde dann im Lichte der inzwischen gewonnenen Fortschritte von W. Nernst[1]) aufgenommen, und gemeinsam mit Hohmann experimentell bearbeitet. Die eben erwähnte Schwierigkeit bezüglich der wirksamen Menge der beteiligten Stoffe wurde dadurch ausgeschlossen, dass die Versuche mit ziemlich grossem Überschusse des einen Bestandteils, also in verdünnter Lösung des anderen, vorgenommen wurden. Dadurch ergab sich für diesen die wirksame Menge proportional der Konzentration. Für den

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 11, 345 und 352. 1893.

anderen, in grosser Menge vorhandenen Bestandteil konnte die wirksame Menge konstant angenommen werden[1]).

Genauer und wenig verwickelter ist der Ansatz, dass die wirksame Menge des Lösungsmittels in der Lösung sich zu der im reinen Zustande verhält, wie der Molenbruch zu Eins, oder, wie dasselbe sagt, wie der Dampfdruck der Lösung zu dem des reinen Lösungsmittels.

Die Prüfung der Theorie nahmen Nernst und Hohmann an einem Falle vor, der schon von Konowalow[2]) untersucht, jedoch nicht ganz richtig formuliert worden war. Es handelt sich um die Einwirkung von starken organischen Säuren auf Amylen. Dabei erfolgt eine einfache Addition, und es bildet sich der entsprechende Ester des sekundären Amylalkohols. Der Vorgang verläuft nur teilweise, indem umgekehrt der Ester beim Erhitzen sich teilweise in Amylen und Säure spaltet. Ist a die Zahl der Mole Amylen auf 1 Mol Säure, und x die entsprechende Zahl für den Ester nach der Herstellung des Gleichgewichts, so gilt für die Reaktion

$$\text{Amylen} + \text{Säure} = \text{Ester}$$

die Gleichung:

$$\frac{(a-x)(1-x)}{xV} = K,$$

wo V das Volum und K die Gleichgewichtskonstante ist[3]). Eine Berechnung der Versuche Konowalows mit Dichloressigsäure ergab eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung, die jedenfalls besser ausfiel, als mit den von Konowalow selbst berechneten Werten.

---

[1]) Nernst macht bei dieser Gelegenheit eine Bemerkung, die zwar eine unmittelbare Folge aus der Definition der wirksamen Menge ist, und deren sinngemässe Anwendung schon früher gelegentlich stattgefunden hatte; doch ist der ausdrückliche Ausspruch immerhin nötig gewesen. Sie geht dahin, dass es nicht möglich ist, durch Vermehrung des einen Bestandteiles dessen wirksame Menge unbegrenzt zu steigern, sondern dass diese eine bestimmte endliche Grenze hat, die in der wirksamen Menge des reinen Stoffes liegt. Wenn also z. B. zwischen Wasser und einem aufgelösten Stoffe sich ein Gleichgewicht derart herstellt, dass ein Bruchteil des letzteren ein Hydrat bildet, so kann die relative Menge dieses Hydrats durch Verdünnung der Lösung nicht unbegrenzt gesteigert werden, sondern das Verhältnis des hydratisierten und des nichthydratisierten Teiles strebt einer bestimmten Grenze zu, die bei relativ geringen Überschüssen des Lösungsmittels bereits fast vollständig erreicht ist. Damit entfallen die Vorstellungen der Vertreter der „Hydrattheorie", dass mit steigender Verdünnung eine steigende Tendenz zur Bildung von Hydraten bis ins Unbegrenzte anzunehmen ist.

[2]) Ztschr. f. phys. Chemie **1**, 63. 1887 und **2**, 380. 1888.

[3]) Der von Konowalow gemachte Fehler bestand in der Weglassung des Wertes V aus der Gleichgewichtsgleichung.

Eigene Versuche mit Dichloressigsäure ergaben folgende Tabelle:

a	V	x gef.	K	x ber.
1·05	215	0·455	0·00331	0·450
1·30	245	0·480	0·00364	0·491
2·61	401	0·615	0·00312	0·595
3·27	479	0·580	0·00407	0·618
4·45	640	0·628	0·00354	0·640
5·70	769	0·629	0·00389	0·658
5·91	794	0·658	0·00344	0·660
7·30	959	0·650	0·00373	0·670
8·03	1046	0·682	0·00328	0·673
8·16	1062	0·669	0·00349	0·674
11·33	1439	0·688	0·00335	0·684
13·80	1734	0·700	0·00324	0·689
15·36	1829	0·703	0·00339	0·697

Man bemerkt insbesondere die sehr geringe Veränderlichkeit von x steigender Amylenmenge; zwischen a = 6 und a = 15 ändert sich x von 0·658 bis 0·703.

Auch entsprechende Versuche mit Trichloressigsäure ergaben eine iche gute Übereinstimmung.

a	V	x gef.	K	x ber.
1·82	322	0·700	0·00149	0·749
2·15	361	0·762	0·00120	0·762
4·12	595	0·814	0·00127	0·821
4·48	638	0·820	0·00126	0·826
6·63	894	0·838	0·00125	0·844
6·80	915	0·839	0·00125	0·845
7·13	954	0·855	0·00112	0·846
7·67	1018	0·855	0·00113	0·848
9·12	1190	0·857	0·00116	0·852
9·51	1237	0·863	0·00111	0·853
14·13	1787	0·873	0·00107	0·861

Als indessen die Menge des Amylens noch weiter vermehrt wurde, die Reaktion nicht, wie zu erwarten war, bei etwa x = 0·88 stehen, ern ging weiter, bis alle freie Säure verschwunden war. So wurden achstehenden Werte beobachtet.

a	V	x gef.	K	x ber.
13·59	1709	0·875	0·00106	0·861
23·05	2835	0·885	0·00102	0·862
24·15	2966	0·886	0·00101	0·862
31·10	3813	0·923	0·00110	0·863
52·57	6348	0·963	0·00031	0·868
95·62	11479	1·000	—	0·873

Hier liegt also ein entschiedener Widerspruch mit der Theorie vor. Da sich in den Versuchsröhren Krystallabscheidungen zeigten, so durfte angenommen werden, dass das Verschwinden der freien Säure durch eine Nebenreaktion verursacht worden ist. Das Vorhandensein störender Verunreinigungen wurde auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Siedepunktserhöhungen des Amylens durch aufgelöste Trichloressigsäure zu klein und dabei unregelmässig ausfiel, doch gelang es nicht, durch Vorbehandeln des zu verwendenden Amylens mit derselben Säure und Abdestillieren des unverbundenen Anteils diesen von der vermuteten Verunreinigung zu befreien.

Mit Trichlorbuttersäure wurden ähnliche, zunächst sehr gut stimmende Ergebnisse erhalten, doch zeigte sich auch hier dieselbe Abweichung von der Theorie bei grossem Amylenüberschuss. Bei $a = 43{\cdot}3$ wurde $x = 0{\cdot}956$ statt $0{\cdot}72$ beobachtet. Trichlormilchsäure gab weniger gute Zahlen. Mit Benzoë- und Salicylsäure wurde die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dass keine sicheren Beobachtungen mehr möglich waren, indem sekundäre Zersetzungen sich über den Hauptvorgang lagerten.

Der Einfluss der Temperatur zeigte sich in der Richtung, dass mit deren Ansteigen die Zersetzung des Esters zunahm. Es entspricht dies der Wärmeentwicklung beim Additionsvorgange, welche im Falle der Halogenwasserstoffsäuren beträchtlich ist (II, 388) und wahrscheinlich auch mit den genannten Säuren noch bedeutende Werte aufweisen wird. Aus der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur berechnen die Verfasser 69 K für die Tri- und 55 K für die Dichloressigsäure; für Bromwasserstoff hat Berthelot 153 K gefunden; schätzt man dessen Verflüssigungswärme auf 78 K, so würden 83 K für die Verbindung im flüssigen Zustande nachbleiben.

Die Untersuchung, ob die reagirenden Stoffe unter den vorhandenen Umständen sämtlich normale Molekulargrösse aufwiesen, ergab, dass dies beim Amylen und dem Ester sicher der Fall ist; auch die Säuren, welche in anderen Kohlenwasserstoffen meist als Doppelmolekeln auftreten, erwiesen sich als vorwiegend monomolekular. Dies wurde, da Siedeversuche kein genügendes Resultat ergeben hatten, folgendermassen ermittelt.

Konzentrierte wässerige Lösungen von Trichloressigsäure wurden mit Benzol einerseits, mit Amylen andererseits ausgeschüttelt, bis sich Gleichgewicht hergestellt hatte. Hat nun die Säure in beiden Kohlenwasserstoffen die gleiche Molekulargrösse, so müssen auch die Konzentrationen, die sich in jenen mit den gleichen wässerigen Lösungen

einstellen, einander proportional sein. Thatsächlich wurde gefunden, dass die Konzentrationen in der Benzollösung sich verhielten, wie die Quadrate der Konzentrationen im Amylen. Da andererseits durch Gefrierpunktserniedrigungen festgestellt werden konnte, dass die Säure in Benzol bimolekular ist, so folgt nach einer Schlussweise, ähnlich der S. 595 angewendeten, dass die Säure im Amylen monomolekular sein muss.

Ein weiterer interessanter Teil dieser Arbeit, welcher sich auf den Verlauf desselben Vorganges in anderen Lösungsmitteln bezieht, kann erst an späterer Stelle mitgeteilt werden.

Die Gleichgewichtskonstanten mit verschiedenen Säuren ergaben sich in derselben Reihenfolge stehend, wie deren Dissociationskonstanten in wässeriger Lösung. Obwohl eine solche Beziehung nicht notwendig ist (und auch in anderen Fällen sicher nicht stattfindet), so ist doch ihr Eintreffen in dem vorliegenden Falle zu bemerken.

Schliesslich wird die Frage erörtert, welches der Einfluss einer parallelen Bildung isomerer Ester sein würde. Es ergiebt sich, dass ebensowenig, wie der Charakter der Geschwindigkeitsgleichung (S. 249) durch eine Nebenreaktion gleicher Ordnung beeinflusst wird, dies für die Gleichgewichtsgleichung der Fall ist. Seien x_1 und x_2 die Mengen der isomeren Ester, welche beim Gleichgewicht vorhanden sind, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{\big(1-(x_1+x_2)\big)\big(a-(x_1+x_2)\big)}{x_1 V} = K_1$$

und

$$\frac{\big(1-(x_1+x_2)\big)\big(a-(x_1+x_2)\big)}{x_2 V} = K_2.$$

Führt man die Beziehung $x_1 + x_2 = x$ ein, so ergiebt sich aus beiden alsbald die Gleichung:

$$\frac{(1-x)(a-x)}{x V} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} = K,$$

welche in der Form mit der einfachen übereinstimmt.

82. **Flüssige Gemische mittlerer Konzentration.** Über die Gesetze der Lösungen haben wir gute Kenntnis, so lange diese verdünnt sind; und zwar bezieht sich diese Kenntnis sowohl auf den in geringer Menge vorhandenen oder gelösten Stoff, wie auf den in überwiegender Menge vorhandenen, das Lösungsmittel.

Es seien zwei Flüssigkeiten gegeben, die wir mit 1 und 2 bezeichnen, und welche in allen Verhältnissen miteinander homogene Lösungen bilden können. Dann werden wir die Eigenschaften der beiden

Flüssigkeitsanteile, die uns hier beschäftigen, als bekannt annehmen, wenn wir die Teildrucke p_1 und p_2 der beiderseitigen Dämpfe als Funktionen der Zusammensetzung der Flüssigkeit kennen. Um diese Zusammensetzung darzustellen, führen wir den „Molenbruch" x ein, der definiert ist durch die Gleichung

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2}.$$

Hierin ist N_1 und N_2 die Zahl der Mole jedes der beiden Bestandteile, aus denen die Lösung besteht. Diese Teildrucke sind durch folgende Formeln gegeben.

Wenn sehr wenig von der ersten Flüssigkeit im Gemenge vorhanden ist, so ist deren Teildruck p_1 proportional dem Molenbruch x und ausserdem von einer Konstanten π abhängig, welche umgekehrt proportional der Löslichkeit im Sinne des Henryschen Gesetzes (S. 554) und im übrigen von den gewählten Einheiten abhängig ist. Wir haben demgemäss $p_1 = \pi x$.

Ist andererseits sehr viel von der ersten Flüssigkeit im Gemenge enthalten, so ist ihr Teildruck durch das Raoultsche Gesetz (I, 719) gegeben, und hat, wenn P_1 der Dampfdruck der reinen ersten Flüssigkeit ist, den Wert $p_1 = P_1 x$.

Beide Gleichungen sind insofern wesentlich verschieden, als die Konstante π der ersten von der Natur des gelösten Stoffes ebenso wie von der des Lösungsmittels abhängig ist, da beide den Wert der „Löslichkeit" bestimmen. Die Konstante P_1 des zweiten Gesetzes ist dagegen nur eine Eigenschaft der ersten Flüssigkeit, und von der Natur der zweiten unabhängig, wenn man die Konzentration wie geschehen in Molen ausdrückt.

Beide Gesetze werden identisch, wenn $\pi_1 = P_1$ ist. In diesem Falle erscheint es als möglich, dass dasselbe Gesetz über alle Konzentrationen, also von $x = 0$ bis $x = 1$ herrscht, und es ist von Wert, die Bedingung dieses einfachsten Falles, $\pi_1 = P_1$, genauer zu betrachten.

Die Konstante π_1 des ersten Gesetzes $p_1 = \pi_1 x$ ergiebt sich folgendermassen. Das Henrysche Gesetz lautet, wenn c_f die Konzentration (Gramm im Kubikcentimeter) des ersten Stoffes in der Lösung, c_g die im Dampfe bezeichnet, $c_f = \beta c_g$. Nun ist für eine verdünnte Lösung vom Molekulargehalt x die Konzentration $c_f = \frac{mx}{\varphi}$, wo m das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und φ das Molekularvolum des Lösungsmittels ist, denn mx ist das Gewicht in Grammen, das in φ ccm Lösung

enthalten ist. Für den Dampf ist die Konzentration $c_g = \frac{mp}{RT}$, denn ein Mol oder m Gramm davon sind in dem Volum v enthalten, das sich aus der Gasgleichung $pv = RT$ ergiebt. Werden diese Grössen in das Henrysche Gesetz eingeführt, so ergiebt sich der Ausdruck:

$$p_1 = \frac{RT}{\varphi\beta} x,$$

und beide Gesetze werden übereinstimmend wenn

$$P_1 = \frac{RT}{\varphi\beta} \text{ oder } \beta = \frac{RT}{\varphi P_1}$$

wird.

Die Deutung dieser Bedingung ergiebt sich, wenn man $RT = P_1 \Phi$ setzt, wo P_1 der Dampfdruck des reinen Stoffes bei der gewählten Temperatur und Φ das zugehörige Dampfvolum, d. h. das Molekularvolum des Dampfes ist. Dann wird $\beta = \frac{\Phi}{\varphi}$, d. h. der Löslichkeitskoëffizient muss gleich dem Volum des gesättigten Dampfes sein, der sich aus einem ccm Flüssigkeit bildet, oder auch gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der reinen Flüssigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande.

Im übrigen besagt die Bedingung $\pi_1 = P_1$, dass der Teildruck der ersten Flüssigkeit in allen Mischungen ein solcher Bruchteil des Dampfdruckes der reinen Flüssigkeit ist, wie das Verhältnis ihrer Molenzahl zur gesamten Molenzahl oder der „Molenbruch". Hält man sich ferner gegenwärtig, dass der Dampfdruck ein Mass für die wirksame Menge ist, so folgt, dass in diesem einfachsten Falle auch die wirksame Menge des gelösten Stoffes gleich der des reinen, multipliziert mit dem „Molenbruch" x ist.

Fig. 71.

Die geometrische Veranschaulichung ergiebt sich, wenn man als Abscisse den Molenbruch x, als Ordinate den Teildruck p_1 ansetzt. Während der linke Teil der Dampfdruckkurve je nach der Natur der Flüssigkeiten verschiedene Lagen o a, o b, o c (Fig. 71) haben kann, ist das rechte Ende bei P_1 notwendig so gerichtet, dass es sich als eine

Gerade von der Richtung $P_1 o$ darstellt. Der oben erwähnte einfachste Fall tritt für oa ein, wenn es so liegt, dass die Verlängerung durch P_1 führt.

Ganz dieselben Betrachtungen lassen sich auf den zweiten Bestandteil des Gemenges anwenden. Trifft auch für diesen zu, dass der Teildruck des Dampfes dem Molenbruch proportional ist, so stellt sich die dazu gehörige Kurve wieder als eine Gerade dar, deren Lage nur die umgekehrte ist: sie beginnt bei $x = 0$ mit dem Werte für den reinen Stoff und nimmt proportional dem Molenbruch bis auf Null ab.

Der gesamte Dampfdruck ergiebt sich in diesem Falle gleichfalls als eine Gerade, welchen zwischen den Werten der Dampfdrucke der beiden unvermischten Flüssigkeiten verläuft.

In dem besonderen Falle, dass die Gerade der Abscissenaxe parallel verläuft, tritt hierzu noch die Eigenschaft, dass der Dampf und die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung haben. Dazu ist noch erforderlich, wie sich aus der Darstellung unmittelbar ergiebt, dass die Siedepunkte der beiden Bestandteile gleich sind. Dann ist der Dampfdruck, unabhängig von der Zusammensetzung, immer gleich dem jedes der Bestandteile.

Die hier auftretende Bedingung, dass die Kurve des gesamten Dampfdruckes der Abscissenaxe parallel geht, für die Gleichheit von Dampf und Flüssigkeit, hat sich bereits früher (S. 589) bei der Betrachtung verdünnter Lösungen, also für den Anfangspunkt der Dampfdruckkurve, ergeben. Sie hat allgemeine Bedeutung, und wir werden sie später in der Gestalt wiederfinden, dass sie auch Geltung hat, wenn der Parallelismus mit der Abscissenaxe nur in einem Punkte vorhanden ist, d. h. wenn die Kurve des gemeinsamen Dampfdruckes an irgend einer Stelle eine der Abscissenaxe parallele Tangente hat.

In Formeln haben wir, wenn p_1 und p_2 die Teildrucke der Flüssigkeiten sind, welche im Verhältnis von $x : 1 - x$ Molen gemischt sind,

$$p_1 = P_1 x \text{ und } p_2 = P_2 (1 - x),$$

woraus:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{x}{1 - x}.$$

Nun ist $p_1 : p_2$ das Verhältnis der Mole beider Stoffe im Dampf, $x : 1 - x$ das in der Flüssigkeit.

Es stehen somit diese beiden Verhältniszahlen in einem konstanten Verhältnisse, welches durch den Quotienten der Dampfdrucke der beiden reinen Stoffe gegeben ist.

83. **Versuche.** Die eben geschilderten einfachsten Voraussetzungen wurden von F. D. Brown[1]) bei Gelegenheit einer Untersuchung über gebrochene Destillation gemacht, doch stimmen seine Messungen, wie später[2]) von R. A. Lehfeldt gezeigt wurde, nicht mit der Annahme. Dagegen wurden einige derartige Fälle durch Linebarger[3]) beobachtet. Das Verfahren bestand darin, dass durch das Flüssigkeitsgemenge von bekannter Zusammensetzung ein Strom getrockneter Luft von bekanntem Volum geleitet wurde. Aus dem Gewichtsverluste ergab sich der gesamte Dampfdruck; die Zusammensetzung des Dampfes wurde durch Analyse festgestellt. Zu diesem Zwecke wurden Gemenge mit Flüssigkeiten benutzt, welche ein Halogen enthielten, und die Dämpfe mittels Durchleiten über glühenden Natronkalk zersetzt; aus der Wägung des abgeschiedenen Halogens (in der Gestalt von Halogensilber) und der Kenntnis des Gesamtgewichtes des durchgegangenen Dampfes konnte das Gewicht jedes der beiden Bestandteile, und daraus ihr Druck in Dampfgestalt berechnet werden. Durch Versuche mit reinen Flüssigkeiten wurde das Verfahren geprüft, und in solchen Fällen als hinreichend genau erwiesen, wo der Dampfdruck bei der eingehaltenen Temperatur klein (bis 10 cm) war; bei grösserem Drucke machten sich Abweichungen geltend, indem die berechneten Drucke kleiner gefunden wurden, als die von anderen Beobachtern angegebenen unmittelbaren Messungen[4]).

Mit Gemischen von Benzol oder Toluol mit Monochlor- und Monobrombenzol wurde der einfachste Fall beobachtet. Die Dampfdrucklinie beider Bestandteile ergab sich als eine Gerade in Bezug auf den Molekulargehalt, und ebenso die Linie des Gesamtdruckes als der nach der Mischungsregel berechnete Proportionalwert zwischen den Dampfdrucken der einzelnen Bestandteile.

Bezeichnet demgemäss p_1 den Druck des Monochlorbenzols, p_2 den des Benzols im Gemische, das aus x Molen des ersten und $1-x$ Molen

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **35**, 547. 1879.

[2]) Phil. Mag. (5) **40**, 402. 1895.

[3]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **17**. 1895.

[4]) Abweichungen dieser Art können nicht, wie in der Abhandlung erwähnt ist, den Abweichungen der Dämpfe von den Gasgesetzen zugeschrieben werden. Denn diese liegen in solchem Sinne, dass das fortgeführte Gewicht wegen der zu grossen Zusammendrückbarkeit der Dämpfe zu gross, also auch der daraus unter der Voraussetzung der Gasgesetze berechnete Druck zu gross ausfallen müsste, und nicht zu klein, wie ihn die Berechnung ergab. Vielmehr handelt es sich im Falle flüchtigerer Flüssigkeiten wahrscheinlich um Unvollständigkeit der Sättigung des Luftstromes, die um so eher eintreten konnte, je grösser der Dampfdruck und somit die im Luftvolum enthaltene Dampfmenge war.

des zweiten besteht, und sind P_1 und P_2 die Drucke der reinen Stoffe, so lassen sich gemäss den Darlegungen S. 614 die Teildrucke aus den Molenzahlen nach den Formeln:

$$p_1 = P_1 x \text{ und } p_2 = P_2 (1 - x)$$

berechnen.

Die nachstehende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Werte von x, wie sie sich aus der Wägung der Bestandteile der Mischung ergeben haben, unter p_1 beob. und p_2 beob. die gefundenen Teildrucke. Daneben sind die gemäss den eben gegebenen Formeln berechneten Teildrucke unter p_1 bez. p_2 ber. angeführt. Wie man sieht, sind Abweichungen vorhanden; diese verlaufen aber gesetzlos, und sind daher wahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen, welche relativ um so mehr ins Gewicht fallen, je verschiedener die Mengen beider Bestandteile sind.

Dampfdrucke von Benzol und Chlorbenzol bei 34·8°.

x	p_1 beob.	p_1 ber.	p_2 beob.	p_2 ber.
0·0000	0·00	0·00	14·54	—
0·1518	0·17	0·31	12·46	12·40
0·2908	0·66	0·59	10·13	10·22
0·6506	1·23	1·32	5·13	5·04
0·7921	1·91	1·60	2·79	3·00
1·0000	2·03	—	0·00	0·00

Unter $x = 0$ und $x = 1$ stehen die Dampfdrucke der reinen Verbindungen P_2 und P_1.

Ebenso verhalten sich Gemenge von Toluol mit Chlorbenzol, und Benzol mit Brombenzol. Alle diese Flüssigkeiten haben auch die Eigenschaft, dass sie dem van der Waalsschen Theorem der übereinstimmenden Zustände entsprechen. Auch ist die Mischungswärme dieser Flüssigkeiten sehr klein; bei dem Versuche, sie zu bestimmen, hat Linebarger (a. a. O.) Werte gefunden, die sich kaum von den Versuchsfehlern unterscheiden.

Wir können demnach mit einigem Rechte annehmen, dass in den vorliegenden Fällen, und im allgemeinen in solchen Fällen, in denen die Flüssigkeiten übereinstimmende Zustände aufweisen, thatsächlich der ideale Grenzfall nahezu eintritt, dass die wirksame Menge der gelösten Flüssigkeiten gleich der im reinen Zustande, multipliziert mit dem Molenbruch ist.

Ein weiterer Fall, in welchem die gleiche einfache Beziehung besteht, ist in neuester Zeit von Ch. Hartmann[1]) bei Methylchlorid und Kohlendioxyd beobachtet worden.

[1]) Commun. fr. the Phys. Lab. Leiden Nr. 43. 1898.

Indessen lässt sich erwarten, dass es sich hier um Grenzfälle handelt, die nur angenähert, wohl nie aber in aller Genauigkeit dem einfachen Gesetze gehorchen. Es ist demnach von Wichtigkeit, sich ein Bild von dem allgemeinen Verhalten solcher Gemische zu machen, was zunächst in grossen Zügen versucht werden soll.

84. **Angenäherte Theorie der Dampfdrucke gemischter Flüssigkeiten bei allen Konzentrationen.** Auf Grund unserer Kenntnis über den Verlauf der Teildruckkurven binärer Gemische am Anfang und am Ende, d. h. bei überwiegender Menge des einen oder des anderen Bestandteils, lassen sich einige Schlüsse über den mutmasslichen Verlauf der Kurven in dem Zwischengebiete ziehen. Es wird zweckmässig sein, sich auf diesem Wege einen Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten zu schaffen, bevor wir auf die allgemeine Theorie der Gemische auf Grund der beiden Hauptsätze eingehen.

Wenn der früher (S. 612) definierte Koëffizient π grösser ist, als P_1, so muss die Kurve des ersten Bestandteils wie a, Fig. 72, beginnen. Da sie jedenfalls in der Richtung $p_1 P_1$ auslaufen muss, so hat sie inzwischen mindestens einen Wendepunkt, in welchem der zweite Differentialquotient sein Zeichen wechselt, und der anfänglich nach unten konkave Lauf der Linie sich in einen konvexen verwandelt.

Fig. 72.

Das umgekehrte gilt für den Fall, dass $\pi < P_1$ ist; die Kurve b ist zuerst konvex, später konkav nach unten. Auch sie muss mindestens einen Wendepunkt haben, und wir nehmen vorläufig an, dass nur ein solcher auftritt.

Zwischen beiden Möglichkeiten liegt als ausgezeichneter Fall der geradlinige Verlauf c der Teildruckkurve.

Fig. 72 giebt die drei Fälle, die mit a, b und c bezeichnet sind, wieder.

Für die zweite Flüssigkeit gelten ganz dieselben Möglichkeiten.

Die gemeinsame Dampfdruckkurve stellt sich als die Summe der Teilkurven dar. Hierbei sind die Fälle aa, bb und ab möglich. Je nach dem Betrage der Abweichung von der Geraden ergiebt jeder dieser Fälle noch mehrere Unterfälle.

Die Verbindung zweier Kurven vom Typus aa ist in Fig. 73 (S. 618) dargestellt. Sind die Abweichungen von der Geraden gering, und sind die

beiden Siedepunkte einigermassen verschieden, so entsteht eine nach oben konvexe Kurve des Gesamtdruckes A. Je verschiedener die Siedepunkte sind, um so grösser dürfen die Abweichungen von der Geraden

Fig. 73.

Fig. 74.

sein, und umgekehrt, damit noch diese einfachste Form ohne Maximum sich bildet.

Sind umgekehrt die Abweichungen von der Geraden gross, oder die Siedepunkte nahe, so bildet sich ein Maximum x aus, B. Wie sich aus der Zeichnung ersehen lässt, wird dies Maximum im allgemeinen nach der Seite der leichter flüchtigen Flüssigkeit zu suchen sein.

Sind endlich grosse Abweichungen von de[illegible] und nahe-
liegende Siedepunkte gleichzeitig vorhand[illegible] noch

unterst verzeichnete Fall C ausbilden, welcher durch zwei Maxima
nd ein dazwischen liegendes Minimum y gekennzeichnet ist.
anz entsprechende Verhältnisse findet man bei der Verbindung
Kurven vom b-Typus. Die zugehörigen Kurven des Gesamt-
s, Fig. 74, sind entweder nach
konvex ohne Minimum, A, oder
: mit einem Minimum nach der
der weniger flüchtigen Flüssig-
, oder sie besitzen endlich zwei
a und ein dazwischen liegendes
um, C.

ie Verbindung einer Kurve von
ıs mit einer vom b-Typus er-
schliesslich entweder eine Ge-
ırve mit einem Wendepunkte,
ıit einem Minimum oder einem
um, oder endlich eine mit bei-
ig. 75. Das Maximum liegt not-
; auf der Seite der Flüssigkeit,
Kurve den b-Typus hat.

uf diese letzte Möglichkeit hat
Nernst (Theor. Chemie, 1. Aufl.
S. 99) hingewiesen. Doch sei
orausgenommen, dass die aus
zweiten Hauptsatze abgeleitete
e der binären Lösungen gerade
all a, b nicht, bez. nur unter
hmebedingungen zulässt (s. w. u.).

5. **Eigenschaften der verschie- Gemische.** Um das Verhalten
əmische, deren Typen eben ge-
worden sind, kennen zu lernen,
en wir ein Prinzip, welches zu-
n Konowalow [1]) bei seinen ent-
enden Untersuchungen aufgestellt
ı ist, und welches später in sehr verschiedenen Formen aus all-
ıen Überlegungen, insbesondere aus energetischen Grundsätzen
itet wurde.

Fig. 75.

[1]) Wied. Ann. 14, 34. 1881.

Dieser Satz lautet, dass bei isothermer Volumänderung des aus Dampf und Flüssigkeit bestehenden Gebildes die Änderung des Druckes im entgegengesetzten Sinne erfolgen muss, wie die Änderung des Volums. Es muss mit anderen Worten bei Volumvergrösserung der Druck abnehmen, und bei Volumverkleinerung zunehmen.

Von Plücker[1]) ist schon lange vor der Aufstellung des allgemeinen Gesetzes experimentell die Thatsache festgestellt worden, dass ein Gemisch von Alkohol und Wasser einen um so kleineren Dampfdruck hat, je grösser der Dampfraum wird. Die nachstehende Tabelle giebt seine Beobachtungen für vier verschiedene Mischungen von 10, 25, 43 und 64 Gewichtsprozenten Alkohol wieder. Die Beobachtungen wurden bei 99·8° angestellt; die Drucke sind in willkürlichen Einheiten gegeben.

Mischung	Kleines Vol.	Mittleres Vol.	Grosses Vol.
I	1002	1000	983
II	—	1833	1820
III	2298	2291	2285
IV	2718	2713	2709

In jeder horizontalen Reihe lässt sich die Abnahme des Druckes bei der Zunahme des Volums verfolgen.

Die Notwendigkeit einer solchen Beziehung ergiebt sich daraus, dass nach der Voraussetzung die untersuchten Zustände stabile Gleichgewichtszustände sein sollen. Eine Flüssigkeit, deren Druck bei Volumvergrösserung zunähme, würde nicht im stabilen Gleichgewicht sein, wenn sie unter dem einem bestimmten Volum zugehörigen Drucke stände. Denn eine unendlich kleine Verschiebung aus diesem Zustande würde die Folge haben, dass der Druck sich so ändert, dass die Verschiebung sich freiwillig fortsetzen müsste. Vergrössert man das Volum, so nimmt der Druck zu, und der vorhandene Druck kann die weitere Ausdehnung nicht hindern; verkleinert man das Volum, so nimmt der Druck ab, und der äussere Druck setzt den Vorgang fort.

Man findet in diesem Satze einen neuen Fall von dem allgemeinen Prinzip der Widersetzung (S. 307), das wir schon früher als einen Ausdruck für die Voraussetzung des beständigen Gleichgewichtes erkannt haben.

Betrachtet man im Lichte des Satzes eine beliebige Dampfdruckkurve eines Gemenges, so wird bei Volumvergrösserung sich die nachbleibende Flüssigkeit so ändern müssen, dass ihr Dampfdruck kleiner wird. Es muss also die durch den Molenbruch ausgedrückte Zusammen-

[1]) Pogg. Ann. **92**, 214, 1854.

setzung in solchem Sinne sich ändern, dass die Abscisse sich nach der Seite der kleineren Ordinaten verschiebt. Umgekehrt erfährt dabei der Dampf eine Änderung der Zusammensetzung im entgegengesetzten Sinne. Denkt man sich also an dem betrachteten Orte der Kurve einen Punkt, der vermöge seines Gewichtes nach unten strebt, so wird sein Herabgleiten die Änderung anzeigen, welche die Flüssigkeit bei isothermer Verdampfung erfährt. Umgekehrt würde ein nach Art eines Luftballons, der auf der Kurve zu bleiben gezwungen ist, gleitender Punkt durch seine Bewegung die Änderung in der Zusammensetzung des Dampfes bei isothermer Destillation anzeigen. Angesichts der entgegengesetzten Bewegungen, welche Flüssigkeit und Dampf infolge der Schwere zeigen, ist diese Vorstellung ein bequemes Gedächtnishilfsmittel, um sich die thatsächlichen Vorgänge zu vergegenwärtigen.

An dem ausgezeichneten Punkte eines Maximums oder Minimums des Dampfdruckes kann einerseits der Dampfpunkt nicht steigen, andererseits der Flüssigkeitspunkt nicht sinken. Infolge dessen kann sich auch die Zusammensetzung des Dampfes, bez. des Rückstandes nicht ändern. Wir haben also in beiden Fällen Gemische, deren Dämpfe ebenso zusammengesetzt sind, wie die Flüssigkeiten. Sind aber die beiden Phasen gleich zusammengesetzt, so verhält sich das Gebilde wie eines erster Ordnung (S. 478), d. h. es destilliert bei konstanter Temperatur, wie eine einheitliche Flüssigkeit.

Dieser Schluss ist von Konowalow (a. a. O.) gezogen und an einer Reihe von Gemischen mit ausgezeichnetem Punkte bestätigt worden. Solche Gemische waren zwar schon früher bekannt gewesen, doch nicht die eben entwickelte Bedingung ihrer Entstehung. Der gleiche Satz findet sich übrigens bereits bei W. Gibbs kurz angegeben[1]).

Bezeichnen wir die Flüssigkeit, die auf der linken Seite der Figuren vorwiegt, mit I, die rechts vorwiegende mit II, so ergiebt sich an der Hand der Figuren 73 bis 75 folgendes Verhalten.

In Fig. 73 A gleitet der Flüssigkeitspunkt immer nach rechts, der Dampfpunkt immer nach links. Es wird also der Dampf immer reicher an I als die Flüssigkeit sein, und wenn der Destillationsvorgang wiederholt wird, so ist schliesslich alle Flüssigkeit I im Destillat, und alle Flüssigkeit II im Rückstande.

Fig. 73 B verhält sich rechts vom Maximum ähnlich, und ein Gemenge aus diesem Gebiete wird bei wiederholten Destillationen zu reiner Flüssigkeit II führen, die im Rückstande verbleibt. Dagegen

[1]) Thermodynamische Studien, S. 118. Leipzig, 1892.

wird sich im Dampfe nicht die Flüssigkeit I unbegrenzt anhäufen, sondern das dem Maximum des Dampfdruckes entsprechende Gemenge. Umgekehrt wird ein Gemenge, dessen Zusammensetzung rechts vom Maximum liegt, die Flüssigkeit I als Destillationsrückstand ergeben, und wieder das Gemisch mit dem höchsten Dampfdruck als Destillat. Eine Flüssigkeit dagegen, welche die Zusammensetzung hat, die dem Maximum entspricht, kann sich durch Destillation nicht ändern, da der Dampfpunkt nicht steigen kann.

In Summa wird also bei der Destillation die Bildung des Gemisches mit grösstem Dampfdruck angestrebt, das sich unter allen Umständen bildet; was in der Retorte zurückbleibt, ist zufällig, und hängt von der ursprünglichen Zusammensetzung des Gemisches ab.

Der Zusammenhang zwischen der Gleichheit von Dampf und Flüssigkeit mit dem Auftreten eines Maximums oder Minimums der Dampfdruckkurve ist nicht die einzige bemerkenswerte Seite der Erscheinung. Durch die geometrische Betrachtung sehen wir noch einen anderen Zusammenhang. Ein Maximum oder Minimum des gemeinsamen Dampfdruckes bedingt, dass die Tangente an der Kurve der Abscissenaxe parallel wird. Dies aber geschieht nur, wenn die Tangenten an den beiden Teilkurven bei demselben Werte der Zusammensetzung gleiche und entgegengesetzte Neigungswinkel haben. Die trigonometrische Tangente dieses Neigungswinkels ist für den ersten Stoff dp_1/dx; für den zweiten ist sie dp_2/dx, und da beide entgegengesetzt gleich sein sollen, so folgt $dp_1/dx + dp_2/dx = 0$. Diese Gleichung ist eine notwendige Folge der Voraussetzung, dass an der fraglichen Stelle der Gesamtdruck ein Maximum oder Minimum sein soll; denn diese Forderung führt zu der Gleichung: $\frac{d(p_1 + p_2)}{dx} = 0$, aus welcher sich die obenstehende Formel unmittelbar ergiebt.

Die Gleichheit von Dampf und Flüssigkeit führt ihrerseits auf die folgende Beziehung. An der Stelle des Maximums besteht die Flüssigkeit aus x Molen der ersten und 1 — x Molen der zweiten Flüssigkeit. Der Dampf seinerseits ist im Verhältnis der Teildrucke zusammengesetzt, so dass wir haben:

$$x/(1 - x) = p_1/p_2.$$

Die Formel lässt erkennen, dass das Maximum oder Minimum im allgemeinen bei um so ungleicheren Verhältnissen der beiden Flüssigkeiten eintreten wird, je verschiedener ihre Dampfdrucke sind, und umgekehrt. Hierbei sind allerdings die Dampfdrucke aus der Lösung, und nicht die der reinen Flüssigkeiten massgebend.

86. **Fortsetzung.** Fig 73 C zeigt eine Kurve mit zwei maximalen Werten und einem Minimum. Für Lösungen dieser Art ist also folgendes zu erwarten. Gemenge, die vorwiegend I enthalten, werden sich beim Destillieren in die reine Flüssigkeit I, die zurückbleibt, und in das dem ersten Maximum x entsprechende Gemenge spalten, welches überdestilliert; letzteres lässt sich durch Destillieren nicht ändern. Enthält die Flüssigkeit ursprünglich etwas mehr von II, als diesem Gemenge entspricht, so bewegt sich der Flüssigkeitspunkt nach rechts, der Dampfpunkt nach links; der Dampf wird also der gleichen Zusammensetzung, wie früher, zustreben, die Flüssigkeit reichert sich aber an II an, und der Flüssigkeitspunkt bewegt sich bis zu der niedrigsten Stelle der Kurve, den er erreichen kann, nach y; ein solches Gemisch zerfällt durch Destillation daher in die beiden konstant siedenden Gemenge, die den Punkten x und y entsprechen. Hat weiter das der Verdampfung unterworfene Gemenge eine Zusammensetzung zwischen y und z, so trennt es sich in die beiden Gemenge, die den Punkten y und z entsprechen; ein an II sehr reiches Gemenge endlich zerfällt in die reine Flüssigkeit II und das konstant siedende Gemenge mit dem Dampfdruck z. Die beiden Bestandteile würden also d r e i verschiedene Gemenge ergeben, welche alle unverändert destillieren.

Ein derartiger Fall ist bisher noch nicht beobachtet worden. Da kein prinzipieller Grund vorzuliegen scheint, welcher das Zustandekommen einer Kurve dieser Art verhinderte, so wäre es eine dankenswerte Aufgabe, Beispiele für diese mannigfaltige Erscheinung aufzusuchen. Man wird sie am leichtesten bei Flüssigkeiten antreffen, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass manche Angaben über Untrennbarkeit von Gemengen verschiedener Stoffe durch Destillation auf dem Zustandekommen solcher Dampfdruckkurven mit zwei Maximalwerten beruhen.

Zu ganz ähnlichen Betrachtungen giebt Fig. 74 Anlass. Der einfachste Fall A lässt erkennen, dass die Flüssigkeit I rein in der Retorte zurückbleiben wird, während II sich im Destillat gleichfalls bis zur Reinheit konzentrieren lässt. Bei B ist das Produkt, welches unter allen Umständen entsteht, das dem Minimum x entsprechende Gemenge, welches stets als Retortenrückstand gewonnen wird; ob daneben die Flüssigkeit I oder II gewonnen wird, hängt von der ursprünglichen Zusammensetzung ab. Die Kurve C endlich lässt zwei Minima und ein Maximum erkennen; alle Gemenge mit vorwiegender Flüssigkeit I bis zum Punkte y werden als konstanter Retortenrückstand das Gemenge x hinterlassen, und im Destillat erhält man je nach der ursprünglichen Zusammen-

setzung entweder I rein, oder das Gemenge y. Liegt dagegen die Zusammensetzung der ursprünglichen Flüssigkeit zwischen y und reiner II, so bleibt unter allen Umständen z als Retortenrückstand, und je nach der anfänglichen Zusammensetzung sammelt sich im Destillat y oder reine II. Auch hier treten drei verschiedene konstant siedende Gemenge zwischen denselben Flüssigkeiten auf.

Was endlich die Verbindung zweier Kurven von verschiedenem Typus, a und b anlangt[1]), so lassen sich vier Fälle unterscheiden, die in Fig. 75 zur Anschauung gebracht worden sind. Der gemeinsame Charakter aller dieser Gesamtkurven ist, dass jede von ihnen einen Wendepunkt besitzt. Bei geringen Abweichungen der Teildruckkurven von der Geraden und grösserer Verschiedenheit der Siedepunkte entsteht eine Gesamtdruckkurve A, die zwar immer einen Wendepunkt hat, aber weder ein Maximum, noch ein Minimum.

Weicht die eine oder die andere Teildruckkurve mehr von der Geraden ab, so erhält man eine Kurve mit einem Maximum, B, oder mit einem Minimum, C. Damit diese Erscheinung sich ausbildet, ist ein einigermassen erheblicher Unterschied der Dampfdrucke der Bestandteile erforderlich. Sind endlich die Siedepunkte wieder nahe, die Abweichungen der Teilkurven von der Geraden aber bedeutender, so entsteht schliesslich eine Kurve mit einem Maximum und einem Minimum. Die Maximalzahl der untrennbaren Gemische ist hier nur zwei. Auch dieser Fall ist bisher nicht experimentell nachgewiesen worden.

Wir haben also im Falle aa und bb 0, 1 oder 3 untrennbare Gemische; im Falle ab aber 0, 1 oder 2.

Überlegt man, dass wahrscheinlich in den wenigsten Fällen der Teildruck der Gemengbestandteile dem Molenbruch proportional sein wird, so darf man die Erwartung aussprechen, dass bei Gemengen von zwei Flüssigkeiten mit nahe gleichem Dampfdruck einer der drei Fälle mit mehreren ausgezeichneten Punkten, Fig. 73 C, Fig. 74 C oder Fig. 75 D, mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist. Eine dahin gerichtete Untersuchung müsste also unmittelbare Früchte tragen.

Aus diesen Darlegungen folgt, dass man ohne die Teildruckkurven zu untersuchen aus der Gestalt der Gesamtkurve einen Schluss auf den Typus ziehen kann, welchem die Teilkurven angehören. Die Verbindung zweier Teilkurven vom Typus a ergiebt notwendig eine Gesamtkurve, die an beiden Enden nach unten konvex ist; ebenso bedingt die Kom-

---

[1]) Vergl. indessen die Bemerkung auf S. 619.

ation bb Gesamtkurven mit nach unten konkaven Kurvenenden. Die ombination ab endlich giebt eine Kurve mit einem konkaven und einem nvexen Ende. Und zwar hat der Bestandteil den a-Typus, welcher n konkaven Ende in geringerer Menge vorhanden ist, und umgekehrt. wei Maxima sind nur bei der Kombination aa, zwei Minima nur bei b möglich, während ein Maximum und ein Minimum nur bei ab vorommt. Alle diese Schlüsse beruhen auf dem Umstande, dass der ampfdruck eines Stoffes durch Zusatz eines zweiten zunächst nahezu roportional dem Molenbruch beeinflusst wird, so dass die Teildruckurve in diesem Gebiete mehr oder weniger weit eine Gerade ist.

Es ist schliesslich noch die Möglichkeit zu erwähnen, dass eine er beiden Teilkurven eine Gerade ist. Wie man leicht übersieht, sind sdann die Fälle mit mehreren ausgezeichneten Punkten ausgeschlossen, nd es können nur Kurven mit einem Maximum oder einem Minimum uftreten. Doch ist dieses Zusammentreffen im Lichte der alsbald mitteilenden genaueren Theorie für Flüssigkeiten mit konstanter Dampfchte gleichfalls ausgeschlossen.

Die betrachteten Kurven sind unter der Voraussetzung abgeleitet, ss als Abscissen die Werte des Molenbruches dienen. In vielen Fällen rd man aber über das Molekulargewicht im Zweifel sein, das man r Flüssigkeit zuzuschreiben hat. Durch einen Irrtum in dieser Beehung wird nun zwar die Gestalt der Dampfdruckkurven insofern gedert, als einige Teile in horizontalem Sinne zusammengeschoben, dere ausgedehnt werden würden; die vorhandenen Maxima und Minima er würden bestehen bleiben. Sie würden auch bleiben, wenn man s Abscissen den Gewichtsgehalt der Gemische an beiden Flüssigkeiten nutzte, nur würden dann hier wie im vorigen Falle eines unrichtigen olekulargewichtes die letzten Stücke der Teilkurven nicht mehr in die ichtung der Verbindungsgeraden zwischen dem Anfangspunkte und dem ampfdruck der reinen Flüssigkeit fallen. Für die allgemeine Unterchung auf das Vorhandensein eines oder mehrerer ausgezeichneter ınkte ist eine Kenntnis der wirklichen Molekulargrösse der Flüssigiten daher nicht erforderlich.

Dies ist aus geometrischen Gründen notwendig: es folgt aber auch raus, dass diese ausgezeichneten Punkte eine von aller Theorie unhängige experimentelle Bedeutung haben.

Untersucht man von den eben gewonnenen Gesichtspunkten aus die n Konowalow[1]) veröffentlichten Dampfdruckkurven binärer Lösungen,

[1]) Wied. Ann. 14, 34. 1881.

so lassen sich die Fälle einsinniger Änderung des Dampfdruckes, sowie die des einfachen Maximums oder Minimums des Dampfdruckes vielfach nachweisen. Ebenso sind Wendepunkte vorhanden; die Fälle, in denen sie auftreten, zeigen sie indessen in wenig ausgeprägter Weise,

Fig. 76. Wasser und Ameisensäure.

Fig. 77. Wasser und Methylalkohol.

Fig. 78. Wasser und Äthylalkohol.

Fig. 79. Wasser und Propylalkohol.

so dass ihre Existenz noch genauer nachgewiesen werden müsste. Bei Methylalkohol und Wasser sind nur Wendepunkte vorhanden, bei Ameisensäure und Wasser, Fig. 76, ist ausserdem ein Minimum da. Das in Fig. 81 dargestellte Gemisch Propionsäure und Wasser scheint au[illegible] bei 64° ein Minimum neben einem Maximum zu h[illegible] wenn m[illegible] nach der Zeichnung urteilen darf. [illegible]

Untersuchung. Von Fällen mit zwei Maximal- oder Minimalwerten finden sich aber in den Kurven von Konowalow (wo überall Wasser

Fig. 80.

Fig. 81.

den einen Bestandteil bildet) keine Andeutungen.

In Fig. 76 bis 82 sind sämtliche von Konowalow beobachteten Fälle wiedergegeben.

87. Siedepunkt binärer Gemische. Alle eben durchgeführten Erörterungen lassen sich unmittelbar auf den Fall übertragen, dass man nicht die Dampfdrucke bei konstanten Temperaturen, sondern die Siedepunkte, d. h. die Temperaturen konstanter Dampfdrucke untersucht. Die entsprechenden Kurven, deren Abscissen durch den Molenbruch, deren Ordinaten durch die Temperaturen gebildet werden, werden im allgemeinen zu den geschilderten Kurven spiegelbildlich verlaufen, d. h. wo die eine ein Maximum hatte, wird die andere ein Minimum haben, und umgekehrt.

Fig. 82.

Nur ist zu beachten, dass die betrachteten Gleichgewichte sich mit der Temperatur im allgemeinen etwas verschieben werden, und daher die Isothermen nicht vollkommen symmetrisch mit den Isobaren verlaufen werden. Wenden wir das allgemeine Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes auf diesen Fall an, so wird, wenn das flüssige Gemenge der beiden Flüssigkeiten mit seinem Dampfe bei irgend einer Temperatur im Gleichgewichte ist, bei der Temperaturerhöhung und konstantem Volum eine Verschiebung des Gleichgewichtes in solchem Sinne erfolgen, dass insgesamt Wärme aufgenommen wird. Das heisst, es wird die Flüssigkeit, deren latente Wärme die grössere ist, sich im Dampfe vermehren. Nun sind gemäss der Regel von Trouton die Dampfwärmen gleicher Mole der verschiedenen Flüssigkeiten in reinem Zustande bei gleichen Temperaturen annähernd gleich; für den Sinn der hier vorhandenen Änderung wird also voraussichtlich wesentlich die Vermischungswärme der beiden Flüssigkeiten massgebend sein, zumal die Vermischungswärme der Dämpfe mit aller Zuversicht praktisch gleich Null gesetzt werden kann. Es wird also bei Temperaturerhöhung sich das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfgemisch in solchem Sinne verschieben, dass die in der Flüssigkeit mit Wärmeverbrauch verbundene Konzentrationsänderung erfolgt.

Auch hierüber wird unten eine eingehendere Theorie mitgeteilt werden.

Dass eine Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur erfolgt, geht aus dem Verlaufe der S. 626 und 627 in Fig. 76 bis 82 dargestellten Kurven hervor, und ist zudem von Roscoe und Dittmar[1]) in mehreren Fällen nachgewiesen worden. Bei Salpetersäure-Wassergemischen steigt nach diesen der Gehalt an Salpetersäure mit der Temperatur, bei solchen mit Chlorwasserstoff fällt er; ebenso verhalten sich Brom- und Jodwasserstoff. Wenn die oben gemachte Voraussetzung wegen der Dampfwärmen richtig ist, so wäre zu schliessen, dass bei der Salpetersäure die Konzentrationszunahme, bei den anderen Säuren die Abnahme in dem Gebiet der konstant siedenden Gemische mit Wärmeverbrauch verbunden ist.

Um aus den Zeichnungen für die Dampfdruckisothermen die für die Isobaren derselben Stoffgemische zu erhalten, hat man nur die Durchschnitte der Horizontalen, welche den gewünschten Druck darstellt, mit den verschiedenen Isothermen zu bestimmen, um für jeden Wert des Molenbruches den zugehörigen Siedepunkt unter diesem Drucke

[1]) Lieb. Ann. 116, 203. 1860.

[ab]zulesen. Ebenso kann man aus den experimentell vielleicht bequemer [zu] bestimmenden Isobaren die Isothermen ableiten.

88. **Experimentelle Bestimmung der Einzelkurven.** Eben so [we]nig zahlreich, wie die Untersuchungen der Isothermen und Isobaren [d]es Gesamtdruckes binärer Lösungen sind die Arbeiten über die Teil[d]rucke solcher Gemische. Wir finden solche zunächst in der bereits [e]rwähnten Arbeit von Linebarger [1]). Neben den Gemengen, bei welchen

Fig. 83.

Fig. 84.

der Druck des Gemisches sich aus den Drucken der Bestandteile gemäss dem Werte des Molenbruches zusammensetzt (S. 615), fanden sich in überwiegender Mehrzahl solche, bei denen eine mehr oder weniger grosse Abweichung vorhanden ist. Solche Abweichungen sind auch bei Gemischen vorhanden, deren Bestandteile im reinen Zustande normale Molekulargrösse (gemäss dem Temperaturkoëffizienten der Oberflächenenergie) besitzen; doch sind sie bei polymerisierten Flüssigkeiten im allgemeinen grösser.

---

[1]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 17, 1885.

Die mit Flüssigkeiten der ersten Klasse erhaltenen Werte nachstehend in Tabellen und Kurven (Fig. 83 bis 85) wiedergege

Benzol und Chloroform bei 34·8°.

x (Chloroform)	p_1	p_2
0·00	0·00	14·54
16·97	3·96	12·65
50·53	13·07	7·43
59·47	16·22	5·92
100·00	28·92	0·00

Toluol und Chloroform bei 34·8°.

x	p_1	p_2
0·00	0·00	4·68
28·74	6·47	3·44
60·43	16·09	1·95
100·00	28·92	0·00

Benzol und Tetrachlormethan bei 34·8°.

x	p_1	p_2
0·00	0·00	14·54
7·21	1·45	13·54
18·68	3·25	12·55
28·00	6·00	10·50
50·19	9·13	7·56
63·88	10·31	5·45
77·89	11·76	3·18
100·00	16·94	—

Toluol und Tetrachlormethan bei 34·8°.

x	p_1	p_2
0·00	0·00	4·68
30·69	5·15	3·70
53·85	7·83	2·23
60·00	9·91	1·94
91·87	15·51	0·45
100·00	16·94	0·00

Bemerkenswert an diesen Kurven ist, dass noch immer der druck des Benzols oder Toluols dem Molenbruch proportional ist dass die entsprechende Kurve als Gerade zwischen dem Anfangspu und dem Dampfdrucke des reinen Benzols verläuft. Die Abweic findet allein bei dem Teildrucke der zugefügten Flüssigkeit statt; d ist auch die Abweichung der Kurve des Gesamtdruckes von der

raden dem Sinne und der Grösse nach gleich der Abweichung der Teildrucke jener Flüssigkeiten [1]).

Hierauf stützt Linebarger die Vermutung, dass auch alle anderen Lösungen von Flüssigkeiten in den „normalen" Flüssigkeiten Benzol und Toluol (und auch in Monochlor- und Monobrombenzol) diese Stoffe gerade Teildruckkurven haben werden, so dass bereits aus Messungen des Gesamtdruckes durch Abziehen der dem Molenbruche proportionalen Teildrucke dieser Stoffe sich die Teildrucke der anderen in den Lösungen werden berechnen lassen.

Weiter verwendet er diesen Schluss zu einer Bestimmung von Molekulargrössen gelöster Flüssigkeiten von endlicher Konzentration und in reinem Zustande. Der Gedankengang ist folgender.

Bestimmt man den Teildruck p_2 des Benzols (bez. Toluols oder einer der anderen „normalen" Flüssigkeiten) in verschiedenen Gemengen mit der zu untersuchenden, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, so kann man gemäss der Formel $p_2 = (1-x)P_2$ den Molenbruch x berechnen. Besteht nun das Gemisch dem Gewicht nach aus b_1 Teilen der Flüssigkeit und b_2 Teilen Benzol,

Fig. 85.

[1]) Der S. 612 gezogene Schluss, dass die Kurve des Teildruckes des gelösten Stoffes (hier des Chloroforms und Tetrachlormethans) in den Lösungen, welche nur wenig Benzol enthalten, sich asymptotisch der Verbindungsgeraden nähern und für verdünnte Lösungen mit ihr zusammenfallen muss, findet sich in der Zeichnung nicht zum Ausdruck gebracht. Wohl aber giebt der Verfasser ein solches Verhalten im Text als beobachtet an. Und zwar fallen beide Linien bis zu einem Gehalt von 0·2 Molen des gelösten Stoffes nahezu zusammen.

und sind m_1 und m_2 die entsprechenden Molekulargewichte, so ist $x = \frac{b_1/m_1}{b_1/m_1 + b_2/m_2}$, woraus $m_2 = \frac{x}{x-1} \cdot \frac{b_2 m_1}{b_1}$ folgt.

Die Versuche wurden mit Benzol, bez. Toluol und Essigsäure angestellt. Die Analyse der Dämpfe geschah einfach durch Auffangen in gemessener Kalilauge und Titration. Bei der Berechnung wurde angenommen, dass die Dampfdichte der Essigsäure 104 bei 35° und 110 bei 20° (den Versuchstemperaturen) war; dies wird auf Messungen von Bineau [1]) gestützt, bei welchen gleichfalls Gemische von Essigsäuredampf mit Luft untersucht wurden. Da indessen die Dichte ausserdem von dem Werte des Teildrucks der Essigsäure abhängig ist, da sich der Dampf im Zustande der Dissociation befindet, so ist dadurch ein Fehler in die Rechnung gebracht, welcher auf die Ergebnisse eine entsprechende Unsicherheit überträgt.

Das Ergebnis der Rechnung ist, dass die Essigsäure zwischen $x = 0{\cdot}1$ und $1{\cdot}0$ Molekulargewichte von 158 bis 224 ergiebt. Für die einfache Formel ist das Molekulargewicht 60; doch ist schon aus den Gefrierpunktsmessungen (I, 776) bekannt, dass auch in Benzollösungen von geringer Konzentration die Essigsäure Doppelmolekeln bildet. Andererseits ergaben die Messungen der Oberflächenspannung durch Ramsay und Shields [2]) für reine Essigsäure zwischen 16° und 46° das Molekulargewicht 217; angesichts der eben erwähnten Fehlerquelle kann man diese Zahlen als sich gegenseitig unterstützend ansehen.

Indessen soll nicht unterlassen werden zu bemerken, dass dieser Auffassung sowohl experimentelle wie theoretische Bedenken entgegenstehen. Erstere sind von Lehfeldt (s. w. u.) erhoben worden. Letztere liegen in der gegenseitigen Abhängigkeit der Teildrucklinien, welche das gleichzeitige Auftreten einer Geraden und einer Kurve an demselben Flüssigkeitspaar auszuschliessen scheinen.

89. **Weitere Versuche.** Ferner hat Lehfeldt [3]) einige Fälle mit Rücksicht auf eine allgemeine Formel untersucht, deren Ableitung alsbald gegeben werden soll. Die Formel lautet:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)},$$

und ist erst integrabel, wenn man p_1 oder p_2 als Funktion von x kennt. Durch die Annahme $p_1 = x^k P_1$ und $p_2 = (1-x)^k P_2$ kann man die

[1]) Ann. chim. phys. **18**, 226. 1846.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 470. 1893.

[3]) Philos. Mag. (5) **40**, 397. 1895.

Gleichung befriedigen, und Lehfeldt findet, dass diese Annahme in der That seine Messungen darstellt.

Indessen ergiebt eine Prüfung der Formel im Sinne der S. 612 gegebenen Erörterungen, denen zufolge das eine Ende der Teildruckkurve eine ganz bestimmte, von der Natur der zweiten Flüssigkeit unabhängige Lage haben muss, einen Widerspruch. Zwar drückt sie aus, dass bei kleinen Werten von x der Exponent k, der von der Natur der Flüssigkeiten abhängt, stark zur Geltung kommt, was der individuellen Verschiedenheit der Löslichkeitskoëffizienten entspricht. Ebenso ist, wenn x sehr nahe gleich Eins ist, x^k nicht viel von x verschieden. Doch hat die Erfahrung ergeben, dass zwischen $x = 0{\cdot}8$ und $x = 1$ das Raoultsche Gesetz den Thatsachen gut entspricht, während die Exponentialformel bei nur einigermassen von Eins abweichenden Werten von k in diesem Gebiete bereits hoffnungslose Unterschiede giebt. Zudem ist der Ausdruck nicht geeignet, den in den Teildruckkurven notwendig vorhandenen Wendepunkt (S. 617) darzustellen.

Man wird also in diesem Ausdruck nur eine Interpolationsformel sehen, welche bei geringen Abweichungen der Teildruckkurve von der Geraden eine genügende Darstellung der Beobachtungen ermöglicht, theoretische Bedeutung aber nicht besitzt.

Die von Lehfeldt angestellten Beobachtungen werden in der That innerhalb der Fehlergrenze durch die angegebene Formel dargestellt. Die Messungen wurden ausgeführt, indem man von einer grösseren Menge des zu untersuchenden Gemisches einen kleineren Anteil bei 50° abdestillierte, wobei der Druck je nach der Zusammensetzung so geregelt wurde, dass der Siedepunkt auf diese Temperatur fiel. Die Analyse des abdestillierten Anteils wurde durch Bestimmung des Brechungskoëffizienten im Pulfrichschen Refraktometer gemacht, und liess sich auf ein Zehntelprozent genau ausführen. Als Material diente Benzol mit Äthylacetat und Methylacetat.

Benzol und Äthylacetat.

Benzolgehalt.			Verhältnis Benzol : Äthylacetat			
in der Flüss.	im Dampf beob.	ber.	in der Flüss.	im Dampf beob.	ber.	Diff.
0·129	0·1305	0·1315	0·1481	0·1501	0·1514	+ 0·0013
0·2585	0·257	0·2565	0·3486	0·3459	0·3449	— 0·0010
0·509	0·497	0·496	1·037	0·9881	0·9845	— 0·0036
0·510	0·498	0·497	1·041	0·9920	0·9891	— 0·0039
0·756	0·739	0·738	3·098	2·831	2·822	— 0·0009
0·8745	*0·8585*	*0·860*	*6·968*	6·067	6·153	— 0·0086

Die Konstante r wurde gleich 0·962 angenommen. Die Übereinstimmung ist recht gut, doch deuten die Abweichungen auf einen systematischen Unterschied zwischen Messung und Rechnung hin.

Eine zweite Reihe mit Methylacetat ergab:

Benzol und Methylacetat.

Benzolgehalt		Verhältnis Benzol : Methylacetat			
in der Flüss.	im Dampf	in der Flüss.	im Dampf beob.	ber.	Diff.
0·185	0·119	0·2276	0·1335	0·1299	— 0·0036
0·310	0·194	0·4495	0·2407	0·2429	+ 0·0022
0·4795	0·321	0·9208	0·4730	0·4700	— 0·0030
0·670	0·491	2·032	0·9638	0·9734	+ 0·0096
0·860	0·7345	6·123	2·769	2·698	— 0·071

Hier war es nicht gelungen, die Temperatur ganz konstant auf 50° zu halten, und die Übereinstimmung ist weniger gut.

Das Material zur Prüfung der Frage, ob entsprechend den Vermutungen von Linebarger die Teildruckkurve des Benzols bezüglich des Molenbruchs eine Gerade ist, bez. sich in genügender Annäherung durch eine Gerade darstellen lässt, ist in den vorstehenden Tabellen nicht enthalten, da die Angabe der Gesamtdrucke fehlt.

Diese Lücke wurde durch eine zweite Abhandlung ausgefüllt, in welcher Lehfeldt[1]) einige andere Gemenge nach einem verbesserten Verfahren untersuchte, indem er Druck, Temperatur und Zusammensetzung bestimmte. Zur Messung der beiden ersten Grössen diente das dynamische Verfahren: die Flüssigkeit befand sich in einem Siederohre von der Gestalt eines weiten Probierglases mit einer Siedeerleichterung aus Bimstein mit Kupferdraht. Das Glas war mit einem Kork verschlossen, der ein Thermometer und einen Kühler trug; von letzterem aus war die Verbindung mit dem Manometer und der Luftpumpe hergestellt. Die Erhitzung geschah in einem grossen Wasserbade, das etwa 5° über die Siedetemperatur erwärmt wurde. Gleichförmige Ablesungen des Thermometers wurden erst erhalten, wenn das Sieden im vollen Gange war; damit die Kugel immer benetzt blieb, wurde sie mit etwas Watte umwickelt, von der ein Streifen bis in die Flüssigkeit reichte.

Die Zusammensetzung der Dämpfe wurde wieder nach dem Abdestillieren einer kleinen Menge refraktometrisch bestimmt. Zur Verdichtung genügte kaltes Wasser, denn die Anwendung einer Kältemischung gab keine anderen Resultate. Um vorzeitige Verdichtung des Dampfes in der Röhre, die zum Kühler führte, hintanzuhalten, war

[1]) Phil. Mag. (5) **46**, 42. 1898.

ın diese eine elektrische Glühlampe gebracht; nach dem Über- des Ganzen mit einem Tuche genügte diese Erwärmung. Der war mit einen Hahn versehen, um zu beliebigen Zeiten Proben ɜn zu können.

ie Versuche wurden mit Benzol (B), Toluol (T), Tetrachlorkohlen-) und Alkohol (A) ausgeführt; die erhaltenen Ergebnisse sind Fig. 86 dargestellt. Wie man sieht, geben die drei erstgenannten

Fig. 86.

welche nach den Messungen der Oberflächenspannung von Ramsay ıields als nicht associiert anzusehen sind, miteinander nahezu ge- ampfdruckkurven, während der associierte Alkohol sehr bedeu- Abweichungen zeigt, welche in den beiden untersuchten Fällen ischung mit Benzol und mit Toluol zu einem Maximum des Iruckes führen. Darnach ist bei dem ersten Paar für 0·35, bei 0·7 Mole Alkohol ein unter 50 cm Druck konstant erwarten.

Formel (S. 632) giebt auch in diesen ein- gend wieder. Doch ist zu den oben

bereits gemachten Einwänden der von Margules[1]) erhobene hinzuzufügen, dass sie für die Dampfdruckisotherme an den Endpunkten unendlich grosse Änderungskoëffizienten giebt, so dass die Kurven an diesen Stellen senkrecht einsetzen müssten, was sie sicherlich nicht thun.

Ferner versuchte Lehfeldt, die ursprüngliche Differentialgleichung unmittelbar mit den Versuchen zu vergleichen, indem er statt der Differentiale endliche Differenzen benutzte. Das Ergebnis war wenig befriedigend, da derartige Rechnungen mit grossen Ungenauigkeiten behaftet sind.

Schliesslich ergab eine Prüfung der von Linebarger aufgestellten Behauptung, dass bei den Gemischen aus associierenden und nicht associierenden Flüssigkeiten die letzteren einen dem Molenbruch proportionalen Dampfdruck aufweisen, wenn man für erstere die entsprechenden vervielfachten Molekulargewichte in Rechnung bringt, folgende Koëffizienten:

Mole Alkohol	Koëff. in Benzol	in Toluol
10	6·0	2·0
30	5·7	2·6
50	5·3	4·2
70	5·0	5·7
90	4·9	6·0

Wenn man auch bereit sein wird, der „dissociierenden Kraft“ der beiden Kohlenwasserstoffe verschiedene Werte zuzuschreiben, welche die Molekulargrösse des Alkohols verschieden beeinflussen können, so machen doch die in der Tabelle enthaltenen Zahlen einen zu unwahrscheinlichen Eindruck, als dass man das Verfahren für gerechtfertigt halten könnte. Lehfeldt schliesst demnach, dass man nicht berechtigt ist, für die gelösten Kohlenwasserstoffe eine einfache Proportionalität zwischen dem Molenbruche und dem Teildrucke anzunehmen.

90. **Energetische Theorie der binären Gemische.** Wenn man die Voraussetzung macht, dass die Dämpfe, die sich aus dem Gemische entwickeln, den Gasgesetzen folgen, so kann man einige einfache und allgemeine Formeln aufstellen, welche ähnlich wie im Falle einheitlicher flüchtiger Stoffe die verschiedenen bestimmenden Grössen der Gemische miteinander in Beziehung setzen. Solche Entwickelungen sind von Duhem[2]) und Margules[3]) in weit ausgedehnterem Masse durchgeführt

[1]) Wien. Akad. Ber. 104, Dezember 1895.
[2]) Dissolutions et Mélanges.
[3]) Wien. Akad. Ber. 104, Dezember 1895.

[we]rden, als sie bisher durch den Versuch haben kontrolliert werden [kö]nnen. Sie sollen deshalb hier auch nicht in vollständigem Auszuge [w]iedergegeben werden, sondern nur in den für den Versuch am meisten [i]n Betracht kommenden Teilen.

Als Ausgangspunkt dient am einfachsten der Ausdruck für die ge[s]amte und die freie Energie eines Gemisches in Bezug auf die seiner Bestandteile. Wir bezeichnen in der Folge mit P_1 und P_2 die Drucke der reinen Flüssigkeiten bei der Temperatur T (in absoluter Zählung); p_1 und p_2 seien die Teildrucke der Bestandteile aus dem Gemische. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit werde durch die Molenzahlen N_1 und N_2 bezeichnet; $N_1/(N_1+N_2)$ ist der Molenbruch x. Für den Dampf gelten die Molenzahlen n_1 und n_2. Dann kann man den Verlust an freier Energie bei der Vermischung von N_1 Molen der ersten mit N_2 Molen der zweiten Flüssigkeit berechnen, wenn man aus einer grossen Menge der Lösung N_1 Mole der ersten und N_2 Mole der zweiten Flüssigkeit bei ihren Teildrucken p_1 und p_2 verdampft, die Dämpfe auf die Drucke der reinen Flüssigkeiten P_1 und P_2 zusammenpresst, und beide dann einzeln verflüssigt. Während die erste und die letzte Operation gleiche und entgegengesetzte Arbeiten erfordern, und sich daher aufheben, bleibt für die mittlere eine Arbeitsgrösse übrig, deren Betrag die Änderung der freien Energie angiebt. Um dies gedachte Experiment rein auszuführen, ist nötig, die Verdampfung aus dem Gemische durch halbdurchlässige Wände vorzunehmen, so dass jeder der beiden Bestandteile einzeln seinem Teildruck gewonnen wird; doch erscheint eine solche Annahme ganz zulässig. Diese, zuerst von Nernst[1]) angegebene Betrachtung ergiebt folgendes:

Der Ausdruck für die Änderung der freien Energie bei der Mischung der Flüssigkeiten berechnet sich wie folgt. Bei der Verdampfung von N_1 Molen aus einer grossen Menge des Gemisches bei der Temperatur T und dem Teildruck p_1 wird die Arbeit $N_1 p_1 v_1 = N_1 RT$ geleistet, also ebensoviel freie Energie verloren. Dann werde der Dampf auf den Druck P_1 der reinen Flüssigkeit bei gleicher Temperatur verdichtet, wozu die Arbeit $N_1 RT \ln \frac{P_1}{p_1}$ zuzuführen ist; schliesslich verflüssigt man den Dampf unter diesem Druck, wobei weiter $N_1 RT$ gewonnen wird; der Gesamtgewinn ist daher $N_1 RT \ln \frac{P_1}{p_1}$. Ebenso verhält es sich mit den anderen Bestandteilen, und der Gesamtbetrag der

[1]) Theoretische Chemie, I. Aufl. S. 103. 1893.

Zunahme der freien Energie bei der Trennung von $N_1 + N_2$ Molen des Gemisches aus einer sehr grossen Mengn der Lösung ist:

$$RT\left(N_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + N_2 \ln \frac{P_2}{p_2}\right).$$

Der Ausdruck stellt auch umgekehrt den Verlust an freier Energie bei der Vermischung von N_1 Molen der ersten mit N_2 Molen der zweiten Flüssigkeit dar.

Hieraus leitet nun Margules (a. a. O.) die folgende Beziehung ab.

Für konstantes N_2, bezw. N_1 haben wir entsprechend als Änderung der freien Energie gefunden:

$$RT\int_0^{N_1} \ln \frac{P_1}{p_1}\, dN_1 \qquad (N_2 \text{ konstant}),$$

$$RT\int_0^{N_2} \ln \frac{P_2}{p_2}\, dN_2 \qquad (N_1 \text{ konstant}).$$

Nun folgt bei konstantem N_2 aus $x = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ alsbald $dN_1 = N_2 \frac{dx}{(1-x)^2}$ und bei konstantem N_1 folgt $dN_2 = -N_1 \frac{dx}{x^2}$.

Ist dann F die freie Energie des Gemisches aus $N_1 + N_2$ Molen, und F_1, bezw. F_2 die eines Mols der Bestandteile, so gilt:

$$F = N_1 F_1 + N_2 F_2 - (N_1 + N_2) RT \left\{x \ln \frac{P_1}{p_1} + (1-x) \ln \frac{P_2}{p_2}\right\},$$

und ebenso:

$$F = N_1 F_1 + N_2 F_2 - (N_1 + N_2) RT (1-x) \int_0^x \ln \frac{P_1}{p_1} \cdot \frac{dx}{(1-x)^2},$$

$$F = N_1 F_1 - N_2 F_2 - (N_1 + N_2) RT x \int_x^1 \ln \frac{P_2}{p_2} \cdot \frac{dx}{x^2}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt unmittelbar:

$$(1-x) \int_0^x \ln \frac{P_1}{p_1} \frac{dx}{(1-x)^2} = x \int_x^1 \ln \frac{P_2}{p_2} \cdot \frac{dx}{x^2};$$

differenziert man diese Gleichung zweimal nach x, so folgt:

$$x \frac{d \ln p_1}{dx} + (1-x) \frac{d \ln p_2}{dx} = 0,$$

überaus einfache Beziehung zwischen den Teildrucken eines beliebigen Gemisches in ihrer Abhängigkeit von dem Molenbruch x[1]).

Eine einfache Umformung ergiebt den noch symmetrischeren Ausdruck:

$$\frac{d \ln x}{d \ln (1 - x)} = \frac{d \ln p_1}{d \ln p_2},$$

oder

$$\frac{1 - x}{x} = \frac{d \ln p_1}{d \ln p_2}.$$

Schliesslich lässt sich die Gleichung schreiben:

$$\frac{d p_1}{d p_2} = -\frac{1 - x}{x} \cdot \frac{p_1}{p_2},$$

wodurch eine sehr nahe gegenseitige Bedingtheit der beiden Kurven ausgesprochen wird.

91. Andere Ableitung. Die grosse Einfachheit und Wichtigkeit dieser Gleichung macht es wünschenswert, ihren Sinn durch eine möglichst übersichtliche Ableitung deutlicher zu machen. Ich verdanke Dr. R. Luther die nachstehende Entwicklung.

Die Lösung besteht aus N_1 und N_2 Molen der beiden Flüssigkeiten. Wir betrachten zwei Anteile I und II von gleicher Zusammensetzung. Von dem Anteile I lassen wir ΔN_1 Mole des Bestandteils 1 mittelst einer halbdurchlässigen Wand (S. 637) nach II destillieren. Dadurch steigert sich hier der Dampfdruck um $d p_1$, und nehmen wir Δ so klein, dass wir die Zunahme um $d p_1$ als linear auffassen können, so ist die dazu erforderliche Arbeit für jedes Mol des überdestillierten Bestandteils gleich $\frac{1}{2} d p_1 V_1 = \frac{1}{2} R T \frac{d p_1}{p_1}$, also für die ΔN_1 Mole:

$$\frac{\Delta N_1}{2} R T \frac{d p_1}{p_1}.$$

Nun lassen wir dazu ΔN_2 Mole der zweiten Flüssigkeit von I nach II destillieren, so dass $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{N_1}{N_2}$. Dadurch wird die ursprüngliche Zusammensetzung beiderseits wieder hergestellt, und die gesamte Arbeit muss Null sein.

Bei dieser Destillation bestand anfangs der Druckunterschied $d p_2$ zu gunsten der Destillation, da durch den Übergang der ersten Flüssigkeit zu II der Druck p_2 erniedrigt worden war. Die Arbeit, welche hierbei herausgenommen wird, beträgt[2]) entsprechend $\frac{\Delta N_2}{2} \cdot R T \frac{d p_2}{p_2}$,

[1]) Dies ist die S. 632 mitgeteilte, auch von Lehfeldt unabhängig entwickelte Gleichung.

[2]) *Es ist zu beachten, dass dp_2* notwendig entgegengesetztes Zeichen hat, wie dp_1.

und die Summe muss Null sein. Unter Weglassung der gleichen Faktoren folgt also:

$$\Delta N_1 \frac{dp_1}{p_1} + \Delta N_2 \frac{dp_1}{p_2} = 0$$

oder, da $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{N_1}{N_2}$,

$$N_1 \frac{dp_1}{p_1} + N_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0,$$

was wegen $\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x$ und $\frac{N_2}{N_1 + N_2} = 1 - x$ mit der vorigen Gleichung identisch ist[1]).

92. **Diskussion.** Die Gleichung $x\frac{dp_1}{p_1} + (1-x)\frac{dp_2}{p_2} = 0$ statuiert eine gegenseitige Bedingtheit der Teildruckkurven, welche gestattet, falls die eine gegeben ist, über die andere etwas auszusagen. Zunächst müssen, da x, $1-x$, p_1 und p_2 wesentlich positive Werte sind, $\frac{dp_1}{dx}$ und $\frac{dp_2}{dx}$ immer entgegengesetzte Zeichen haben. Ist also die eine Kurve in ihrem ganzen Verlaufe aufsteigend, so muss die andere absteigend sein, und jedem Maximum der einen entspricht ein Minimum der anderen, und umgekehrt. Die letztere Bemerkung ist von Belang für die Theorie der teilweise mischbaren Flüssigkeiten (s. w. u.).

Ist die eine Teildruckkurve, z. B. die des ersten Stoffes, eine Gerade, so gilt $p_1 = xP_1$ und $dp_1 = P_1 dx$. Daraus folgt $\frac{dx}{1-x} + \frac{dp_2}{p_2} = 0$ oder integriert

$$\ln(1-x) = \ln p_2 + C.$$

Die Integrationskonstante ergiebt sich daraus, dass für $x = 0$ der Teildruck p_2 in den Druck P_2 des reinen Stoffes übergeht. Dadurch wird $C = -\ln P_2$, $\ln(1-x) = \ln\frac{p_2}{P_2}$ und

$$p_2 = (1-x)P_2.$$

Die zweite Teildruckkurve ist also auch eine Gerade, wenn die erste eine ist[2]). Ferner sind in diesem Falle die beiden Konstanten des Henryschen Gesetzes für die Lösung einer der beiden Flüssigkeiten umgekehrt proportional ihren Dampfdrucken und Molekularvolumen, und zwar $\beta_1 = \frac{RT}{\varphi_1 P_1}$ und $\beta_2 = \frac{RT}{\varphi_2 P_2}$ (S. 613).

---

[1]) Vgl. auch Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chemie 2

[2]) Dies Ergebnis steht im Widerspruch mit d
suchen und Anschauungen von Linebarger.

Ist die Konstante nicht gleich $\frac{RT}{\varphi P}$, so haben wir für kleine x gemäss dem Henryschen Gesetz $p_1 = axP_1$ und $dp_1 = aP_1 dx$. Wird dies in die Gleichung gesetzt, so hebt sich der Koëffizient a heraus und wir erhalten wieder $\frac{dp_2}{p_2} = -\frac{dx}{1-x}$ und $p_2 = (1-x)P_2$. Dies ist der Ausdruck des Gesetzes von Raoult und van't Hoff, dass die relative Dampfdruckverminderung des Lösungsmittels oder $\frac{P_2 - p_2}{P_2}$ gleich dem Molenbruch x ist.

Hierin liegt der weitere Schluss, dass die Grenze des Henryschen Gesetzes für die eine Flüssigkeit mit der Grenze des Raoultschen Gesetzes für die andere übereinkommt. Ist also z. B. $x = 0$ bis $x = 0{\cdot}2$ ab die Teildruckkurve für p_1 eine Gerade, so ist es auch die für p_2 in demselben Umfange. Gleichzeitig sieht man, dass sich die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes mit jedem beliebigen Werte des Henryschen Koëffizienten verträgt.

Wenn die eine Teildruckkurve gegeben ist, und von der anderen ein Wert von p_2 und einer von dp_2/dx, so ist sie in ihrem ganzen Verlaufe bestimmt. Nun ist für $x = 1$ notwendig $p_2 = 0$, und für $x = 0$ ist $p_2 = P_2$, d. h. gleich dem Drucke des reinen Stoffes. Ferner ist bei $x = 0$ wegen des Raoultschen Gesetzes $\frac{dp_2}{dx} = P_2$, so dass die Kenntnis des Druckes des reinen zweiten Stoffes genügt, um aus der Teildruckkurve des ersten Stoffes die des zweiten abzuleiten.

Insbesondere werden in dem Falle $P_1 = P_2$ beide Teildruckkurven vollkommen symmetrisch um die Ordinate $x = 1 - x = 0{\cdot}5$. Werden also zwei Flüssigkeiten von gleichem Dampfdrucke gemischt, so stimmen beide Teildruckkurven vollständig miteinander überein.

Sind die Drucke P_1 und P_2 verschieden, so ist die eine Kurve in solchem Sinne ein Spiegelabbild der anderen, dass zwar der senkrechte Massstab verschieden ist, die Zeichen des ersten und zweiten Differentialquotienten aber stets entgegengesetzt sind, auch beide daher gleichzeitig durch Null gehen. Es wiederholt sich mit anderen Worten der Gang der ersten Teilkurve bezüglich des Steigens oder Fallens, und bezüglich der konvexen und der konkaven Krümmung, sowie des Wendepunktes an der zweiten Teilkurve, nur in anderem Massstabe.

Diese Verhältnisse werden durch Fig. 87 (S. 642) veranschaulicht, wo zu der willkürlich gezeichneten Teilkurve I die drei abgeleiteten des zweiten Stoffes, IIa, IIb und IIc für $P_2 > P_1$, $P_2 = P_1$ und $P_2 < P_1$ gegeben sind.

Bezüglich der S. 617 u. ff. gegebenen Erörterungen folgt hieraus, dass nur Kurven von gleichem Typus gleichzeitig auftreten können, also nur a mit a, b mit b oder zwei Gerade. Eine Kombination zweier Teildruckkurven von den verschiedenen Typen a und b ist nicht möglich. Soweit also die hier entwickelte Theorie Geltung hat, werden also die in Fig. 75 gezeichneten Fälle nicht möglich sein, d. h. es wird nie ein Maximum neben einem Minimum allein auftreten können, sondern die Zahl der ausgezeichneten Punkte kann nur 0, 1 oder 3 betragen.

Die gemachten Voraussetzungen beschränken sich auf die Gültigkeit der Gasgesetze und die Konstanz von R. Die Theorie verliert also ihre Geltung für Dämpfe mit veränderlicher Dichte, wie die Essigsäure. Über den Molekularzustand der Flüssigkeiten ist keine Voraussetzung gemacht.

Fig. 87.

Die grosse Zahl von merkwürdigen Resultaten aus der Differentialgleichung lässt eine experimentelle Untersuchung des Gebietes, abgesehen von seiner Bedeutung für die Feststellung der „wirksamen Menge“, für Lösungen endlicher Konzentration von grossem Interesse erscheinen, und solche Arbeiten sind deshalb in Gang gebracht worden.

93. **Anwendungen.** Da man aus der einen Teildruckkurve vermöge der Formel $x\frac{d\ln p_1}{dx} + (1-x)\frac{d\ln p_2}{dx} = 0$ die andere ableiten kann, ergiebt sich als Summe beider die Kurve der Gesamtdrucke Π. Es genügt also eine Kurve, um die beiden anderen zu bestimmen, und man kann umgekehrt aus der Π-Kurve die beiden Einzelkurven ableiten. Dies ist von Margules[1]) folgendermassen geschehen.

Eliminiert man p_2 mittelst der Gleichung $p_1 + p_2 = \Pi$ aus der Differentialgleichung, so folgt:

$$(x\Pi - p_1)\frac{dp_1}{dx} + (1-x)p_1\frac{d\Pi}{dx} = 0.$$

Ist Π als Funktion von x bekannt, so ist auch p_1 bestimmt.

[1]) a. a. O. S. 23.

Die thatsächliche Berechnung macht Schwierigkeiten, die in dër Integration der Differentialgleichung liegen. Margules nahm an, dass die Teildrucke sich durch Gleichungen von der Gestalt

$$p_1 = P_1\, x^{\alpha_0}\, e^{\alpha_1 (1-x) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x^2) + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3 + \cdots}$$

$$p_2 = P_2\, x^{\beta_0}\, e^{\beta_1 x + \frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3 \cdots}$$

darstellen lassen. Zwischen den Koëffizienten müssen dann wegen der Differenzialgleichung die Beziehungen bestehen:

$$\beta_0 = \alpha_0 - \alpha_1 \qquad \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \cdots$$

$$\beta_1 = -\alpha_1 \qquad \beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4 \cdots$$

Ferner ist:

$$\frac{dp_1}{dx} = \frac{p_1}{x}(\alpha_0 - \alpha_1 x - \alpha_2 x (1-x) - \cdots),$$

$$\frac{dp_2}{dx} = \frac{p_2}{1-x}(-\beta_0 + \beta_1 (1-x) + \beta_2 x (1-x) + \cdots)$$

und für $x = 0$ $$\frac{dp_2}{dx} = -(\beta_0 - \beta_1) P_2,$$

für $x = 1$ $$\frac{dp_1}{dx} = (\alpha_0 - \alpha_1) P_1,$$

und wegen des Raoultschen Gesetzes:

für $x = 0$ $$\frac{dp_2}{dx} = -P_2,$$

für $x = 1$ $$\frac{dp_1}{dx} = P_1,$$

und folglich $\alpha_0 = \beta_0 = 1$, $\alpha_1 = \beta_1 = 0$.

Endlich sind an den Enden die Neigungswinkel der Kurven

für $x = 0$ $$\left(\frac{dp_1}{dx}\right)_0 = P_1\, e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \cdots} = \left(\frac{d\Pi}{dx}\right)_0 + P_2,$$

für $x = 1$ $$\left(\frac{dp_2}{dx}\right)_1 = -P_2\, e^{\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \cdots} = \left(\frac{d\Pi}{dx}\right)_1 - P_1.$$

Nach diesen Formeln hat Margules die Messungen von Konowalow an Gemengen von Methyl- und Äthylalkohol mit Wasser berechnet. Die umstehenden Figuren 88 u. 89 (S. 644) geben seine Resultate wieder. sieht, handelt es sich in beiden Fällen um Teilkurven vom 72, S. 617).

Aus den Teildruckkurven lässt sich alsbald die Zusammensetzung des Dampfes berechnen, welche jedem Werte von x entspricht. Die

Fig. 88.

Fig. 89.

nachstehende Tabelle giebt die Zal ...der; die Druckwerte beziehen sich auf den des reinen Wassers ...)⁰ (35·49 cm Quecksilber) als Einheit.

x	p_1	p_2		Prozente Alkohol in der Flüssigkeit	Prozente Alkohol im Dampf
0	0	1		0	0
0·1	0·725	0·920		10	50·5
0·2	1·029	0·868		20	65·0
0·3	1·182	0·830		30	71·7
0·4	1·289	0·792		40	75·4
0·5	1·395	0·742	2·14	50	78·0
0·6	1·521	0·667	2·19	60	80·0
0·7	1·673	0·557	2·23	60	82·3
0·8	1·856	0·406	2·26	80	85·6
0·9	2·065	0·216	2·28	90	91·4
1·0	2·291	0	2·29	100	100

94. **Die Verdampfungswärme.** Aus einer grossen Menge des Gemisches, dessen Zusammensetzung durch den Molenbruch x gegeben ist, lassen wir Dampf sich entwickeln, bis N_1 Mole des ersten und N_2 Mole des zweiten Bestandteils in Dampf übergegangen sind. Ist die Flüssigkeitsmenge gross genug, so wird ihre Zusammensetzung sich nicht ändern, und die Verdampfung wird, wenn die Temperatur konstant gleich T ist, auch bei konstanten Teildrucken p_1 und p_2 und daher auch bei konstantem Gesamtdruck $\Pi = p_1 + p_2$ vor sich gehen. Daher werden wir auch eine Verdampfungsgleichung aufstellen können, welche der einer einheitlichen Flüssigkeit ganz ähnlich ist. Ist für eine solche L die Verdampfungswärme eines Mols, so gilt (S. 350):

$$dp/dT = L/vT,$$

oder, falls die Gasgesetze als gültig angenommen werden,

$$dp/dT = pL/RT^2.$$

Nun setzt sich in diesem Falle die Verdampfungswärme aus zwei Gliedern zusammen: den Verdampfungswärmen L_1 und L_2 der beiden einzelnen Bestandteile aus einer unendlich grossen Menge der Lösung. Jede dieser Verdampfungen erfolgt unter dem entsprechenden Teildrucke p_1 und p_2, und somit haben wir:

$$dp_1/dT = p_1 L_1/RT^2 \quad \text{und} \quad dp_2/dT = p_2 L_2/RT^2,$$

oder addiert, da $p_1 + p_2 = \Pi$,

$$d\Pi/dT = \frac{L_1 p_1 + L_2 p_2}{RT^2}.$$

Da nun das Verhältnis der Teildrucke zum Gesamtdruck gleich dem entsprechenden Molenbruch im Dampfe ist, also

$$\frac{p_1}{\Pi} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad \frac{p_2}{\Pi} = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

so können wir die Gleichung in der Form schreiben:

$$d\Pi/dT = L\Pi/RT^2,$$

wodurch sie vollständig mit der einfachen übereinstimmt. Darin hat L den Wert:

$$L = \frac{n_1}{n_1 + n_2} L_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} L_2;$$

L ist also die Verdampfungswärme eines Mols der Lösung, d. h. einer solchen Menge, die in Dampfform denselben Raum einnimmt, wie ein Mol eines einheitlichen Stoffes unter gleichen Umständen.

Um die Beziehung der Verdampfungswärme aus der Mischung mit der der reinen Stoffe aufzustellen, beachten wir, dass im ersten Falle die Flüssigkeit entmischt werden muss. Es ist also der Verdampfungswärme der reinen Stoffe die Wärme zuzufügen, welche bei der Mischung ausgetreten war. Besteht die Flüssigkeit aus $N_1 + N_2$ Molen der beiden Bestandteile, welche bei der Vermischung die Wärmemenge W aufgenommen haben, so ist die Entmischungswärme für ein Mol des ersten Bestandteils gleich $-dW/dN_1$ und für ein Mol des zweiten $-dW/dN_2$. Zieht man diese von der Verdampfungswärme aus der Lösung ab, so folgt die der reinen Flüssigkeit D_1, bez. D_2. Wir haben demnach [illegible] und $D_2 = L_2 + dW/dN_2$. Andererseits gelten für [illegible] die Formeln $D_1 = RT^2 . d\ln P_1/dT$ und $D_2 =$ [illegible] schliesslich haben

$$L_1 + dW/dN_1 = RT^2 . dP_1/dT$$

und

$$L_2 + dW/dN_2 = RT^2 . d\ln P_2/dT.$$

Hier sind die Teildrucke aus dem Gemische durch die Dampfdrucke der reinen Flüssigkeiten ersetzt.

Die einzelnen Verdampfungswärmen L_1 und L_2 stehen ferner mit den Teildrucken in einfachen Beziehungen. Aus $p_1 + p_2 = \Pi$ und $L_1 p_1 + L_2 p_2 = L\Pi$ folgt:

$$\frac{p_1}{\Pi} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{L - L_2}{L_1 - L_2}; \quad \frac{p_2}{\Pi} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{L_1 - L}{L_1 - L_2}.$$

Die Ausdrücke für die Verdampfungswärmen lassen sich in der Form schreiben:

$$\frac{L_1}{RT} = \frac{d\ln p_1}{d\ln T}; \quad \frac{L_2}{RT} = \frac{d\ln p_2}{d\ln T},$$

woraus folgt:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{L_1 - L_2}{RT^2}.$$

Die Änderung der Teildrucke, und somit die Zusammensetzung des Dampfes mit der Temperatur wird ihrem Zeichen und Werte nach durch den Unterschied ihrer Verdampfungswärmen aus der Lösung bestimmt.

Vergleicht man diese Ausdrücke mit denen für $\frac{d\ln P}{d\ln T}$, so folgt:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{p_1}{P_1}\right) = -\frac{p_1}{P_1} \cdot \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{\partial W}{\partial N_1} \text{ und } \frac{d}{dT}\frac{p_2}{P_2} = -\frac{p_2}{P_2} \cdot \frac{1}{RT^2} \cdot \frac{\partial W}{\partial N_2}.$$

Hiernach kann man die Teildrucke der Lösung aus den Einzeldrucken bezeichnen, wenn ausserdem die Mischungswärme W in ihrer Abhängigkeit vom Molenbruche und der Temperatur gegeben ist[1]).

Nennen wir die Mischungswärme w eines Gesamtmols der Lösung (gleich $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$ Mole der ersten plus $\frac{N_2}{N_1 + N_2}$ der zweiten Flüssigkeit), so ist $W = (N_1 + N_2)w$, und bei Einführung von $x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ folgt:

$$\frac{dW}{dN_1} = w + (1 - x)\frac{dw}{dx}$$

und

$$\frac{dW}{dN_2} = w - x\frac{dw}{dx}.$$

Für die linken Seiten sind die Werte oben gegeben worden; führt man sie ein, so folgt:

---

1) Vgl. R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 317. 1898.

$$w + (1 - x)\frac{dw}{dx} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{P_1}{p_1},$$

$$w - x\frac{dw}{dx} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{P_2}{p_2},$$

woraus sich alsbald ergiebt:

$$w = RT^2 \frac{d}{dT}\left(x \ln \frac{P_1}{p_1} + (1 - x) \ln \frac{P_2}{p_2}\right)$$

und

$$\frac{dw}{dx} = RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2}\right).$$

Die erste Gleichung giebt eine Beziehung zwischen der Mischungswärme und den Teildrucken und ist bereits von Nernst[1]) aufgestellt worden; die zweite stellt die Veränderlichkeit der Mischungswärme mit dem Molenbruche dar.

Gemäss den am Anfange dieses Abschnittes gegebenen Formeln hat Margules aus Messungen von Winkelmann[2]) und Dupré[3]) über die Mischungswärme von Äthyl-, bez. Methylalkohol mit Schwefelkohlenstoff und Wasser Interpolationsformeln berechnet, aus denen die Differentialquotienten abgeleitet werden konnten. Die Dampfdrucke und deren Temperaturkoëffizienten entnahm er den Messungen von Regnault, und berechnete hiermit die Verdampfungswärmen der Bestandteile aus den verschiedenen Lösungen. Die nachstehende Tabelle ergiebt die gefundenen Zahlen.

	Alkohol-Wasser 0°		Alkohol-Wasser 30°		Methylalkohol-Wasser bei 18°		Alkohol-Schwefelkohlenstoff bei 0°	
x	$\frac{L_1}{RT}$	$\frac{L_2}{RT}$	$\frac{L_1}{RT}$	$\frac{L_2}{RT}$	$\frac{L_1}{RT}$	$\frac{L_2}{RT}$	$\frac{L_1}{RT}$	$\frac{L_2}{RT}$
0·0	23·88	19·52	20·21	17·40	18·67	18·23	17·25	12·48
0·1	22·92	19·55	19·49	17·42	17·84	17·98	17·37	12·46
0·2	20·88	19·69	18·10	17·51	16·76	17·86	17·60	12·40
0·3	19·10	19·92	17·09	17·64	15·98	17·89	17·78	12·30
0·4	18·19	20·10	16·67	17·73	15·64	17·95	17·88	12·22
0·5	17·98	20·17	16·55	17·76	15·57	18·01	17·93	12·14
0·6	10·03	20·14	16·55	17·76	15·49	18·16	17·99	12·02
0·7	18·09	20·10	16·62	17·71	15·49	18·40	18·04	11·85
0·8	18·10	20·09	16·67	17·66	15·63	18·68	18·09	11·69
0·9	18·10	20·09	16·67	17·65	15·90	18·83	18.10	11·53
1·0	18·10	20·09	16·67	17·67	16·16	18·96	18·10	11·48

[1]) Theoret. Chemie, S. 104.

[2]) Pogg. Ann. 150, 236. 1873.

[3]) Pogg. Ann. 148, 592. 1873.

In der Tabelle sind die molekularen Verdampfungswärmen, dividiert durch die absolute Temperatur für 11 Werte von x verzeichnet. Wie man sieht, ändern sich diese teilweise recht stark, teilweise sehr

Fig. 90.

Fig. 91.

wenig. Der Verlauf für Alkohol-Wasser bei 30° und Methylalkohol-Wasser bei 18° ist in Fig. 90 und 91 dargestellt; die weniger gekrümmte Kurve bezieht sich in beiden Fällen auf Wasser.

Kritische Punkte bei Gemengen.

95. **Allgemeines.** Wenn eine einheitliche Flüssigkeit bei steigender Temperatur mit ihrem Dampfe im Gleichgewicht gehalten wird, so ist dazu ein steigender Druck erforderlich. Dabei pflegt das spezifische Volum der Flüssigkeit zu wachsen, indem die Ausdehnung durch die Temperatursteigerung die Volumverminderung durch die entsprechende Drucksteigerung übertrifft. Umgekehrt verhält sich der Dampf; sein spezifisches Volum wird mit steigender Temperatur kleiner. Beide spezifischen Volume nähern sich daher mit steigender Temperatur und steigendem Druck und werden bei bestimmten Werten dieser beiden gleich. Diese, nur von der Natur der Flüssigkeiten abhängigen Werte von Druck, Temperatur und spezifischem Volum heissen die kritischen. Beim kritischen Punkte werden sämtliche Eigenschaften der beiden Phasen identisch; insbesondere gilt dies für das spezifische Volum und die spezifische Entropie (S. 341), so dass mit der Annäherung an den kritischen Punkt die Volumänderung und Verdampfungswärme in Null übergehen.

Versuchen wir, für binäre Gemenge die entsprechenden Begriffe zu bilden [1]), so werden wir es uns vor allen Dingen gegenwärtig halten, dass hier eine Freiheit mehr vorhanden ist, und dass der Dampfdruck eines solchen Gemenges keine eindeutige Zahl mehr ist, sondern von dem Verhältnis zwischen fester und flüssiger Phase abhängt, da die Zusammensetzung beider im allgemeinen verschieden ist.

Dies macht sich zunächst in den Gestalten der Zustandskurven, bez. -flächen, z. B. der Isothermen, geltend. Unterwerfen wir ein Gemenge zweier Dämpfe isotherm einem wachsenden Druck, so wird zunächst das Verhalten von dem eines einfachen Dampfes oder Gases nicht zu unterscheiden sein: das Volum ändert sich umgekehrt proportional dem Druck, und bei erheblicheren Werten des Druckes treten die bekannten Abweichungen von dem Gasgesetze ein. Auch erscheint bei einem bestimmten Druck die erste Flüssigkeit. Hier aber beginnt der Unterschied. Während ein einheitliches Gas nun seinen Druck bei weiterer Volumverminderung nicht ändert, bis alles in die flüssige Form übergegangen ist, erfordert bei einem Gemenge die Fortsetzung der Verflüssigung einen beständig zunehmenden Druck, bis die Dampfphase vollständig verschwunden ist. Eine Ähnlichkeit mit dem Falle des einheitlichen Stoffes ist nur noch darin vorhanden, dass die erforderliche Druckzunahme klein ist im Verhältnis zur Volumverminderung, und dass die Isotherme der heterogenen Zustände sich an die beiden homogenen, den Dampfzustand einerseits und den flüssigen andererseits, mit einem Knick ansetzt. Ist dann die ganze Masse flüssig geworden, so liegt wieder Übereinstimmung mit einem einheitlichen Stoffe vor: das Volum ändert sich für bedeutende Druckänderungen nur wenig mehr, und die Isotherme verläuft fast parallel der Druckaxe.

Ein Unterschied ist also nur im heterogenen Teile der Isotherme vorhanden und macht sich darin geltend, dass hier nicht ein einziger Druck herrscht, sondern dass dieser zwischen zwei Grenzwerten alle möglichen Zwischenwerte annehmen kann. Der kleinste gehört dem

[1]) Die hier auftretenden Fragen sind besonders eingehend von J. P. Kuenen theoretisch und namentlich auch experimentell auf den von van der Waals (Ztschr. f. phys. Chemie **5**, 133. 1890) gegebenen Grundlagen studiert worden, dem wir die Kenntnisse auf diesem Gebiete wesentlich verdanken. Seine Ergebnisse finden sich zusammengefasst in der Zeitschr. f. phys. Chemie **11**, 38. 1893 und **24**, 667. 1897. Vgl. auch seine elementare Darstellung in der Zeitschr. für komprimierte und flüssige Gase **1**, 153. 1897. Selbständig ist, zum Teil schon früher, die Theorie in einem gewissen Umfange von Duhem (Dissol. et mélanges III, Trav. et mém. de la Fac. de Lille Nr. 13, S. 47. 1894) entwickelt worden. Vgl. auch dessen Aufsatz in Journ. of phys. chem. **1**, 273. 1897.

Gemenge an, das sich eben zu verflüssigen beginnt, der grösste dem, welches eben ganz flüssig geworden ist. Man kann auch sagen, dass der kleinste Wert vorhanden ist, wenn das Gemenge wesentlich aus Dampf, der grösste, wenn es wesentlich aus Flüssigkeit besteht.

Im übrigen wird der Betrag dieses Unterschiedes von der Natur der beiden Stoffe und von ihrem Mischungsverhältnis abhängig sein. Fügt man zu dem einen Stoffe nur eine geringe Menge eines anderen, so wird auch die Abweichung der Isotherme von der des reinen Stoffes nur gering sein. Hierbei machen sich indessen schon wesentliche Unterschiede geltend. Ist der zugesetzte Stoff schwerer zu verflüssigen, hat er also einen grösseren Dampfdruck bei gegebener Temperatur (besondere Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen soll ausgeschlossen sein), so wird er sich beim Beginn der Verflüssigung wesentlich in der Dampfphase ansammeln, und auf den Vorgang zunächst nur geringen Einfluss haben. In dem Masse, wie der Dampf verflüssigt wird, konzentriert sich der Zusatz in der Dampfphase, und beeinflusst das Gleichgewicht stärker und stärker. Die Abweichung der Isotherme des Gemisches wird also sich namentlich bei kleinen Volumen geltend machen.

Diese Einflüsse nehmen natürlich zu, wenn der Zusatz des zweiten Stoffes vermehrt wird, und der Unterschied zwischen dem Druck beim Beginn und beim Ende der Verflüssigung wird grösser. Er wird seinen grössten Wert in der Nähe des Gemisches haben, das aus gleichen Molen der beiden Dämpfe zusammengesetzt ist (wobei natürlich die Natur der beiden Stoffe einen gewissen Einfluss hat); darüber hinaus nimmt das Gemisch mehr und mehr die Eigenschaften des zweiten Bestandteils an.

Besteht das Gemisch wesentlich aus diesem zweiten Stoffe, der leichter flüchtig ist, als der erste, so wird es sich beim Verflüssigen umgekehrt verhalten, wie das erstbeschriebene. Es wird beim Beginn der Verflüssigung zunächst der schwerer flüchtige Zusatz in die flüssige Phase übergehen, und die Dampfphase wird reiner in Bezug auf ihn. Dadurch ist es bei beginnender Verflüssigung wesentlich die flüssige Phase, welche grosse Änderungen der Zusammensetzung erleidet, und an dieser Stelle machen sich daher auch die Abweichungen von der einfachen Isotherme geltend. Nähert sich die Verflüssigung dem Ende, so erfahren die beiden Phasen in ihrer Zusammensetzung nur relativ geringe Änderungen mehr, und die Isotherme schliesst sich der der reinen Stoffe an.

Auch hier werden die Unterschiede der beiden Grenzdrucke um so kleiner, je geringer der Zusatz des zweiten Stoffes ist.

Die beiden typischen Formen der Isotherme eines Gemisches sind in Fig. 92 und 93 dargestellt. Die Unterschiede werden um so ausgeprägter sein, je mehr die beiden Bestandteile in ihren Eigenschaften

Fig. 92.

Fig. 93.

von einander abweichen; je ähnlicher sie einander sind, um so mehr verteilt sich die Beeinflussung über das ganze Gebiet der Isotherme, und um so geringer wird der Unterschied zwischen den beiden Grenzfällen.

96. **Der kritische Punkt.** Lässt man die eben beschriebenen Vorgänge bei immer höheren Temperaturen und Drucken erfolgen, so wird der Unterschied zwischen der Flüssigkeit und dem Dampfe immer kleiner werden. Das Verflüssigungsgebiet aber wird immer schmäler, und schliesslich fallen die beiden Punkte zusammen. Dann besteht zwischen Flüssigkeit und Dampf kein Unterschied mehr, und wir haben eine Erscheinung, die man dem kritischen Punkte bei einheitlichen Stoffen ganz an die Seite stellen kann.

Fig. 94.

Figur 94 stellt eine derartige Reihe von Isothermen dar; sie unterscheidet sich zunächst von der für einen einheitlichen Stoff dadurch, dass die mittleren Teile der Isothermen nicht gerade Linien sind, sondern gekrümmte.

Indessen sind ausserdem noch einige wesentliche Unterschiede vorhanden, deren Erkenntnis erst der neueren Zeit angehört. Während bei

einheitlichen Stoffen der kritische Punkt gleichzeitig die höchste Temperatur und den höchsten Druck darstellt, bei denen man Flüssigkeit neben Dampf haben kann, fallen diese drei Punkte bei Gemischen nicht zusammen. Der kritische Punkt, d. h. der Punkt, bei welchem Flüssigkeit und Dampf gleiche Dichte haben, ist nicht die höchste Temperatur, bei welcher zwischen beiden ein verschwindender Unterschied besteht, und auch nicht der höchste derartige Druck.

97. **Die Druck-Temperaturkurven vom Gemischen.** Die wohlbekannte Dampfdruckkurve der einfachen Stoffe, welche mit steigender Temperatur ansteigt und am kritischen Punkte mit einem endlichen Werte des Quotienten dp/dt endet, geht im Falle der Gemenge in ein mehr oder weniger breites Band über, das im allgemeinen noch die

Fig. 95.

Fig. 96.

Form der Dampfdruckkurve hat. Denn da der Druck nicht mehr eine Funktion der Temperatur allein, sondern auch eine des Volums oder der Zusammensetzung ist, gehört zu jeder Temperatur eine ganze Reihe von Drucken; der kleinste entspricht dem grössten Volum oder dem Beginn der Verflüssigung, der grösste dem kleinsten Volum oder der eben vollendeten Verflüssigung. Bei der Annäherung an den kritischen Punkt werden sich diese beiden Grenzwerte nähern, und im kritischen Punkte selbst werden sie identisch.

Die Gestalt dieses Bandes wird also wie in Fig. 95 dargestellt sein. Die Gesamtheit der kleinsten Druckwerte der beginnenden Verflüssigung bilden die untere Grenzkurve, die de[illegible] be-
endeten Verflüssigung die obere G[illegible]
gehen beide stetig ineinander üb[illegible]

Denken wir uns nun die Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit durch I in Fig. 96 dargestellt. Wird etwas einer anderen Flüssigkeit mit geringerem Dampfdruck und kleineren kritischen Werten dazugesetzt, so wird im allgemeinen das entsprechende Druck-Temperatur-Band eine Gestalt wie a haben. Die Entfernung der beiden Grenzkurven wird zunächst klein sein, so lange die Menge des fremden zweiten Stoffes klein ist. Bei grösseren Zusätzen wird das Band breiter werden, bis es etwa bei gleichen Anteilen der beiden Stoffe seine grösste Breite annehmen wird, b. Überwiegt jetzt der zweite Stoff, so wird das Band wieder schmäler, c, beide Grenzkurven rücken einander wieder näher, und schliesslich geht die letzte in die Dampfdrucklinie der einfachen Flüssigkeit II über.

Denkt man sich die Bänder nicht für einzelne Gemische bestimmt, sondern für die stetige Änderung des Verhältnisses zwischen beiden Flüssigkeiten, so bildet ihre Gesamtheit eine Fläche, die an zwei Seiten von den Dampfdruckkurven der beiden reinen Flüssigkeiten, und an der dritten Seite von einer Kurve begrenzt ist[1]), welche die kritische Kurve genannt werden mag. Die kritische Kurve hüllt alle Dampfdruckbänder der sämtlichen Gemische ein, und wo die Grenzkurve des zu einer bestimmten Mischung gehörigen Bandes die kritische Kurve berührt, dort ist der kritische Punkt des Gemisches, d. h. der Punkt, bei welchem flüssige und gasförmige Phase identisch werden.

98. **Retrograde Kondensation.** Die kritische Kurve kann verschiedene Form und Lage haben; da es scheint, als wenn alle denkbaren Fälle auch vorkommen, so soll auf alle Möglichkeiten Rücksicht genommen werden.

Sei G, Fig. 97 (S. 654), die Grenzkurve eines bestimmten Gemisches. Dann giebt es einen höchsten Punkt M, welcher den höchsten Druck darstellt, bei welchem das Gemisch heterogen sein kann. Ebenso giebt es einen zumeist nach rechts liegenden Punkt R, der die höchste Temperatur angiebt, bei welcher Heterogenität vorhanden sein kann. Der kritische Punkt P kann dann drei verschiedene Lagen haben: links von M, zwischen M und R und über M hinaus, so dass sich die drei Punkte in der Ordnung PMR, MPR und MRP folgen. Jeder dieser drei Fälle zeigt ein besonderes Verhalten.

---

[1]) Es sind auch Fälle möglich, wo ein Teil der Gemische seine Kurven ausserhalb dieses Gebietes liegen hat. Prinzipiell wird an den hier durchgeführten Betrachtungen dadurch nichts geändert, und dieser besondere Fall wird weiter unten erörtert werden.

Studieren wir zunächst den am häufigsten vorkommenden Fall M
Dann liegt die kritische Kurve wie in Fig. 97 nach rechts abfall
Links vom kritischen Punkte ist ausserhalb des Bandes das Gebiet
flüssigen Zustandes, rechts von ihm das des gasförmigen. Inner
des Bandes ist das Gemisch heterogen, und zwar enthält es um so m
Flüssigkeit, je näher der darstellende Punkt an dem links von P
M hinaus gehenden Teile der Grenzkurve liegt, und umgekehrt. Ha

Fig. 97.

wir hieran fest, so können wir das Verhalten eines Gemisches
beliebigen Änderungen von Druck und Temperatur, insbesondere
auf verschiedenen Isothermen und Isobaren ablesen.

Auf der Isotherme t_a verläuft alles normal; verfolgt man sie
unten nach oben in die steigenden Drucke hinauf, so haben wi
fangs Dampf, dann Dampf neben Flüssigkeit, und zwar letztere zunehm
und schliesslich Flüssigkeit.

Das Gleiche gilt für die Isobare p_a. Aus dem flüssigen Zust
bei niederen Temperaturen gelangt man in das heterogene Gebiet

Dampfmenge nimmt zu, und schliesslich befindet man sich im Gebiete des Dampfes allein.

Diese normalen Verhältnisse bleiben bis zu der kritischen Isotherme t_k und der kritischen Isobare p_k bestehen.

Betrachten wir nun aber eine Isotherme t_b, welche etwas höher liegt, als dem kritischen Punkte P entspricht. Wir gehen wieder von niederen Drucken im reinen Gasgebiete aus, und gelangen bei b in das heterogene Band, wo sich Flüssigkeit abzuscheiden beginnt. Soweit ist alles normal. Erhöhen wir den Druck noch weiter, so schneiden wir die Grenzkurve noch einmal in β, aber nicht an der Seite der Flüssigkeit, sondern wieder an der des Gases. In β ist unser Gemisch also wieder gasförmig; die anfangs bei b entstandene Flüssigkeit muss sich also zuerst vermehrt, später aber wieder vermindert haben, bis sie in β verschwunden ist. Dieser letzte Teil des Vorganges steht im Widerspruch mit dem Verhalten einheitlicher Stoffe, bei denen immer mit steigendem Druck Vermehrung der flüssigen Phase verbunden ist; er ist von Kuenen daher retrograde Kondensation genannt worden.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Betrachtung der Isobaren p_c. Beginnt man mit der homogenen Flüssigkeit und erwärmt sie bei konstantem Drucke, so wird sie bei c heterogen, indem sich Dampf bildet. Bei γ tritt wieder Homogenität ein, aber wieder auf der Seite der Flüssigkeit. Die Dampfmenge hatte sich also zuerst vermehrt, später aber wieder vermindert und ist in β vollständig verschwunden. Während des zweiten Teiles dieses Vorganges ist also durch Temperaturerhöhung Verflüssigung eingetreten, wieder im Gegensatz zu dem Verhalten der einheitlichen Stoffe. —

Der Fall MRP erfordert eine Lage der kritischen Kurve, wie sie in Fig. 98 (S. 656) dargestellt ist. Wieder ist das Verhalten bis zu den kritischen Grössen das gewöhnliche, während zwischen diesen und den Werten M, bez. R die Anomalieen auftreten. Wir betrachten zunächst wieder die Isotherme t_b. Sie liegt, wie man sieht, von vornherein so, dass sie die Grenzkurve nur im flüssigen Gebiete schneiden kann. Bei b tritt der erste Dampf auf. Bei β verlassen wir das heterogene Gebiet im Flüssigkeitsteile der Grenzkurve; dort ist der Dampf also wieder verschwunden. Hier haben wir also beim Eintritt b die Anomalie, dass durch Drucksteigerung die Flüssigkeit Dampf entwickelt; später verhält sich das Gemisch normal, denn durch weitere Drucksteigerung wird der Dampf zum Verschwinden gebracht.

Dies ist gerade das entgegengesetzte Verhalten, wie wir es an der anomalen Isotherme der Fig. 97 kennen gelernt haben. Dort gingen

wir mit steigendem Drucke vom Gase durch das heterogene Gebiet zum Gase über, hier von der Flüssigkeit durch das heterogene Gebiet zur Flüssigkeit. Kuenen hat den ersten Fall retrograde Kondensation der ersten Art genannt, r. c. I; den zweiten Fall retrograde Kondensation der zweiten Art, r. c. II.

Untersuchen wir in gleicher Art die Isobare p_e, so finden wir genau dieselben Verhältnisse, wie im vorigen Falle: die Flüssigkeit ver-

Fig. 98.

wandelt sich bei steigender Temperatur teilweise in Dampf, dieser verschwindet aber bei weiterer Temperaturerhöhung und wir kommen wieder in das Gebiet der homogenen Flüssigkeit.

Die dritte Möglichkeit PMR für die Lage der kritischen Kurve ist durch Fig. 99 angegeben; auch hier sind die anomalen Erscheinungen auf das Gebiet zwischen den drei Punkten beschränkt. Untersucht man in der gewohnten Weise die Isotherme, so ergiebt sich, da sie die Grenzkurve beiderseits im Gasgebiete schneidet, retrograde I [illegible] ion der ersten Art, also nichts neues. I
anderes Verhalten, als in den bi

Sie tritt bei b durch den Dampfteil der kritischen Kurve in das erogene Gebiet, und verlässt dieses gleichfalls im Dampfteile. Es wird iit durch Temperaturerhöhung das ursprünglich homogen dampfmige Gemisch Flüssigkeit ausscheiden, deren Menge ein Maximum eichen und bei weiterer Temperaturerhöhung wieder verschwinden wird.

Fig. 99.

Bezeichnen wir sowohl für die Isothermen wie für die Isobaren die lge Gas : heterogen : Gas mit I, die Folge Flüssigkeit : heterogen : üssigkeit mit II, so haben wir folgende Übersicht:

	Isothermen	Isobaren
Fall PMR	I	I
Fall MPR	I	II
Fall MRP	II	II

Die Symmetrie dieser Beziehungen gestattet ein leichtes Einprägen.

99. **Experimentelle Prüfung.** Auffallende Erscheinungen bei der rflüssigung von Gasgemischen waren schon von Andrews beobachtet

worden; doch sind sie erst nach seinem Tode durch Stokes veröffentlicht[1]). Sie kamen darauf hinaus, dass Gemenge von Luft und Kohlendioxyd bei bestimmten Temperaturen unter steigendem Druck erst Flüssigkeit abschieden, und später sich wieder in Gas verwandelten. Noch vor der Mitteilung dieser Beobachtungen wurde etwas ganz ähnliches von Cailletet[2]) berichtet, ebenso von van der Waals[3]).

Die ersten Schritte für eine rationelle Theorie der Erscheinungen sind dann von Duhem[4]) und van der Waals[5]) gethan worden. Doch gelang es noch nicht, die beobachteten Erscheinungen mit den Forderungen der Theorie in einen einfachen Einklang zu bringen.

Das Verdienst, die Ursache hiervon aufgezeigt, und damit den Weg zur Abhülfe gefunden zu haben, kommt J. P. Kuenen[6]) zu, der unter der Leitung von van der Waals sich der Durcharbeitung dieser Erscheinungen gewidmet hat. Er wies vor allen Dingen nach, dass die von den früheren Beobachtern mitgeteilten Thatsachen sich auf ungenügend definierte Zustände bezogen. Die Diffusion, auf welcher allein bis dahin die Herstellung der Gleichgewichtszustände beruht hatte, wirkt viel zu langsam; Mischung durch Konvektion war wegen der Enge der angewandten Röhren so gut wie völlig ausgeschlossen. E[s] war darnach von Zufälligkeiten abhängig gewesen, welche Vorgän[ge] man bei der Zusammendrückung von Gasgemischen beobachtete.

Kuenen vermied diese Unvollkommenheit, indem er in die Röh[re] einen Rührer in Gestalt eines Eisenstäbchens brachte, der durch ein[en] von aussen wirkenden Elektromagneten bethätigt wurde. Dadurch wur[de] es möglich, ganz übereinstimmende Ergebnisse zu erlangen.

Es ergab sich, dass am häufigsten der Fall MPR für die d[rei] Lagen der drei charakteristischen Punkte eintritt. Demgemäss gelang ihm, retrograde Kondensation der ersten Art bei konstanter Tem[pe]ratur und wachsendem Druck leicht zu beobachten[7]). Als Beispiel [sei] eine Reihe[8]) mit 0·4 Kohlenoxyd und 0·6 Luft bei 105° mitgeteilt.

---

[1]) Phil. Trans. **178**, 57. 1888.

[2]) Compt. rend. **90**, 210. 1880.

[3]) Kontinuität, S. 143. Leipzig 1881.

[4]) Journ. de Physique (2) **7**, 158. 1888.

[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 133. 1890.

[6]) Dissertation, Leiden 1892. Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 38. 1893 und 667. 1894; ferner zahlreiche Abhandlungen in den Comm. Lab. Phys. Leiden [und] an anderen Stellen.

[7]) Die entsprechenden Verhältnisse der Isobaren, die oben entwickelt wor[den] sind, finden sich bei Kuenen nur flüchtig berührt.

[8]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11**, 47. 1893.

Gesamtvolum	Volum d. Flüssigkeit	Druck
117·9	0	73·3 Atm.
99·6	3·9	77·2
81·2	8·2	81·8
81·0	8·6	81·8
78·6	7·6	82·4
77·3	4·3	83·1
75·3	4·7	83·3
75·4	2·8	83·5
74·3	2·5	83·8
74·0	0	83·8

Fig. 100 stellt weiter die Verhältnisse der Gemische von Kohlendioxyd und Chlormethyl im Druck-Temperatur-Diagramm dar. Man

Fig. 100.

erkennt rechts die Kurve für reines Chlormethyl, links die für reines Kohlendioxyd mit den kritischen Punkten C_2 und C_1, zwischen denen die kritische Kurve verläuft. Einige von den Bändern verschiedener Gemische sind eingezeichnet; insbesondere sind in der Mitte die beobachteten Punkte für ein Gemisch mit 0·4 Kohlendioxyd und 0·6 Chlormethyl auf der Grenzkurve bemerklich gemacht, und man sieht, wie stetig sie verlaufen.

Gleichzeitig erkennt man, dass die kritische Kurve erst auf-, dann absteigend verläuft. An der linken Hälfte liegt also der Fall PMR,

an der rechten MPR vor, und man müsste also bei kohlensäurereicheren Gemischen retrograde Kondensation zweiter Art beobachten. Es ist dies nicht gelungen. Bei wenig Chlormethyl, wo die Kurve sich am stärksten hebt, sind die Bänder sehr schmal, und bei mehr Chlormethyl, wo die Bänder breiter werden, wird die kritische Kurve fast horizontal. Beides sind Umstände, welche die Punkte M und P sehr nahe aneinander rücken lassen, so dass das Gebiet der retrograden Erscheinungen überaus eng wird. Kleine Verunreinigungen der Gase mit Luft kamen dazu, um die Beobachtung zu vereiteln.

100. **Ausgezeichnete Fälle.** Es kann vielleicht an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass dort, wo die kritische Kurve eine horizontale Tangente hat, die Punkte M und P zusammenfallen. Dann herrscht auch am kritischen Punkt der höchste Druck, bei welchem Heterogenität bestehen kann, und in dieser einen Beziehung schliesst sich das entsprechende Gemenge den einheitlichen Flüssigkeiten an. Bezüglich der Temperatur bleibt aber der Unterschied bestehen.

Hat dagegen die kritische Kurve nicht die Form Fig. 100, sondern eine nach unten konvexe mit einer horizontalen Tangente, so fallen wieder M und P zusammen. Der zugehörige Druck ist der kleinste, bei welchem irgend ein Gemenge der beiden Flüssigkeiten die kritischen Erscheinungen zeigen kann.

Man übersieht ferner, dass bei einer anderen Form der Kurve mit vertikaler Tangente die Punkte P und R zusammenfallen werden; dann ist die kritische Temperatur gleichzeitig die höchste Heterogenitätstemperatur. Auch hier liegen zwei Möglichkeiten vor. Die eben erwähnte tritt ein, wenn die kritische Kurve nach der Druckaxe konkav ist. Sie kann aber auch dahin konvex sein, dann fällt wieder P mit R zusammen, doch ist die entsprechende Temperatur die niedrigste, bei welcher die kritischen Erscheinungen eintreten können.

Auch hier liegt eine grosse Symmetrie der möglichen Beziehungen vor.

Ferner kann darauf hingewiesen werden, dass jedesmal zwei besondere oder ausgezeichnete Fälle eintreten: das Zusammenfallen je zweier Punkte in der Grenzkurve und das Auftreten eines Maximums oder Minimums einer damit in Beziehung stehenden Grösse, Druck oder Temperatur. Dies ist eine ganz allgemeine Erscheinung: ausgezeichnete Fälle in den Veränderlichen bedingen im allgemeinen auch ausgezeichnete Fälle in den davon abhängigen Veränderlichen. Dieser Satz von der *Koïnzidenz der ausgezeichneten Fälle* ist eine überaus nützliche Regel für die Beurteilung des Zusammenhanges physischer Erscheinungen, und wir werden von ihm vielfach Gebrauch machen.

Mathematisch kann man diesen Satz wie folgt beweisen, d. h. **intern.** Es sei u eine Funktion der Veränderlichen x, und ferner **eine** Funktion von u. Dann ist $dv/dx = dv/du . du/dx$. Tritt **m** für die Funktion u der ausgezeichnete Fall ein, dass u ein Maxi**m** oder Minimum ist, also $du/dx = 0$, so ist auch dv/dx bei dem **ichen** Werte der Veränderlichen x gleich Null. Es tritt also für u **d** v gleichzeitig der ausgezeichnete Fall ein, q. e. d.

Die Ableitung gilt nicht, wenn $dv/du = \infty$ wird, wo $du/dx = 0$. Dies ist in jedem Falle zu untersuchen.

101. **Verwickeltere Fälle.** Auf der Suche nach Beispielen für **e retograde** Kondensation zweiter Art, die ihm zu beobachten noch **cht** gelungen ist, studierte Kuenen[1]) Gemische von Äthan und Stick**ydul,** Äthan und Acetylen, Acetylen und Stickoxydul. Die drei Stoffe **iben** naheliegende kritische Temperaturen (31°, 32°, 35°), aber ziem**ch** verschiedene kritische Drucke; eine einfache geometrische Überlegung **igt,** dass in solchen Fällen die gesuchte Erscheinung erwartet werden kann.

Das thatsächliche Verhalten erwies sich indessen verwickelter, als **wartet.** Die kritischen Kurven der Gemische verbinden nicht in Ge**alt** ziemlich gestreckter Kurven die beiden kritischen Punkte, sondern **e** bilden alle nach links konvexe Formen, welche teilweise über

Fig. 101.

e Dampfdruckkurve des flüchtigeren reinen Bestandteils **nausgehen.** Fig. 101, 102 und 103 zeigen dies Verhalten.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **24**, 676. 1897.

Bereits erwähnt ist der Umstand, dass in solchem Falle es wegen
er vertikalen Tangente an der kritischen Kurve eine Minimaltempe-

2.

Fig. 103.

atur der kritischen Erscheinungen giebt, bei welcher die Punkte
ınd R zusammenfallen. Zugefügt sei hier noch, dass die kritisch
'emperaturen der Gemische mit einer solchen Kurve zumeist unt

ɪr Bestandteile liegen. Fügt man also zu dem Stoffe mit der en kritischen Temperatur, z. B. Äthylen, einen Stoff von höherer, koxydul, so **sinkt** die kritische Temperatur des Gemisches bis ı Minimum bei annähernd gleichen Mengen der Bestandteile. ıer aber bedingt der Umstand, dass die kritische Kurve mit pfdruckkurve des flüchtigeren Bestandteils zum Schnitt kommt, Teil der Gemische leichter siedet, als der leichter siedende eil. Dies hat zur Folge, dass es ein Gemisch mit maximalem uck und minimatemperatur giebt, Dampfdruckkurve ste ist, und die Kurve in einem 'iguren mit B ben)Punkte berührt. n solchen Gemisch r, dass sein Dampf he Zusammensetwie die Flüssigdass es sich so- Verdampfen wie heitliche Flüssigält. Für dies Geıss also das von ɔnzkurven eingee Band wieder in e ohne Breite zuehen, und die den ırten Gemischen zugehörigen Grenzkurven müssen um so näher ıder liegen, je näher sie dem ausgezeichneten Gemische kommen.

Fig. 104.

dieser Darlegung ist indessen der Einfachheit wegen angeworden, dass sich die Zusammensetzung des Maximalgemisches t der Temperatur ändert. Wenn auch dies in der Nähe des n Punktes einigermassen zutreffen wird, so ist es doch von sich darüber Rechenschaft zu geben, welchen Einfluss die Verg des Mischungsverhältnisses des konstant siedenden Gemisches ck und Temperatur auf die oben geschilderten Verhältnisse ird.

jedes Gemisch, das bei irgend einem Drucke unverändert nuss an dieser Stelle das Band zwischen den Grenzkurven in

eine Linie zusammenfallen, oder die Grenzkurven müssen sich an der Stelle berühren. Da sie sich nicht durchschneiden können — es würde sonst dem grösseren Volum der grössere Druck entsprechen, und umgekehrt — so müssen sie die Form Fig. 104 (S. 663) haben.

Geht man nun von diesem Gemisch zu dem über, welches bei der nächst höheren Temperatur konstant siedet, so wird dessen Grenzkurve

Fig. 105.

eine ähnliche Gestalt aufweisen, nur dass die Berührung an einer höheren Stelle eintritt. So geht es weiter bis zum kritischen Punkte.

Alle diese Berührungspunkte liegen in einer Kurve, die den allgemeinen Verlauf einer Dampfdruckkurve haben wird. Da sie sich aber auf Gemische von verschiedener Zusammensetzung bezieht, so wird sie mit der Schar der Grenzkurven Winkel bilden. Da ferner das konstant siedende Gemisch unter allen möglichen bei dem fraglichen Drucke den höchsten Dampfdruck hat, so müssen alle Berührungspunkte an dem linken Rande der heterogenen Fläche liegen. Der geometrische Ort der Berührungspunkte ist also die linke Grenzlinie der heterogenen

. In Fig. 105 habe ich versucht, von diesen Verhältnissen eine .tische Darstellung zu geben.

usser dem von Kuenen beobachteten Fall der Figuren 106 bis 108 nan sich noch andere denken, bei denen die kritische Kurve so 't, dass die heterogene nicht von der Dampf-inie des einen reinen Be-eils, sondern von dem geo-chen Orte der p-t-Werte usgezeichneten Gemische zt ist. Zunächst wird man echend den Verhältnissen alb des kritischen Punktes all zu betrachten haben, in Gemisch ein Minimum ampfdruckes und demge-in Minimum des kritischen es aufweist. Der Fall durch den in Fig. 107 tellten Verlauf der kriti-Kurve gegeben sein. Ferner denkbar, dass nicht die kritische Kurve, wie bisher angenommen,

Fig. 106.

Fig. 107.

Fig. 108.

on der Verbindungslinie der kritischen Punkte der Bestandteile 1 ist, sondern rechts. Dies würde die beiden Fälle Fig. 106)8 ergeben.

Für den Fall Fig. 107 gelten ganz ähnliche Betrachtungen, wie sie eben angestellt worden sind, nur mit dem Unterschiede, dass sie sich nicht auf das Gemenge von maximalem Druck beziehen, sondern auf das mit minimalem. Die beiden weiteren Fälle Fig. 106 und 108 geben zu keinen besonderen Bemerkungen Anlass.

Über das Vorkommen solcher Fälle ist nichts bekannt. Für die Bedingungen, unter denen sie zu erwarten sind, lassen sich die Betrachtungen von S. 617 bis 619 verwerten.

Endlich ist es nicht ausgeschlossen, dass von den in Fig. 106 bis 108 dargestellten Fällen mehrere gleichzeitig an demselben Stoffpaare auftreten können[1]).

Zwei flüssige Phasen.

102. **Flüssigkeiten von begrenzter Löslichkeit.** Die bisher festgehaltene Voraussetzung, dass die betrachteten flüssigen Stoffe in allen Verhältnissen ineinander löslich sind, scheint zwar für die Nähe des kritischen Punktes in weitem Umfange zutreffend zu sein, entspricht aber unter gewöhnlichen Verhältnissen nur der Minderzahl der vorkommenden Fälle. Vielmehr tritt sehr viel häufiger die Erscheinung auf, dass die Löslichkeit der Flüssigkeiten ineinander begrenzt ist, d. h. dass es nicht möglich ist, homogene flüssige Lösungen aus ihnen in allen Mischungsverhältnissen herzustellen.

Das Verhalten in solchen Fällen ist allgemein das folgende. Setzt man zu einer bestimmten Menge der Flüssigkeit A eine sehr kleine Menge der Flüssigkeit B, so entsteht eine homogene Lösung, für welche alle die früher entwickelten Gesetze der verdünnten Lösungen gelten. Bei einem bestimmten Betrage des Zusatzes hört aber diese Fähigkeit auf und die Flüssigkeit sondert sich in zwei verschiedene flüssige Phasen.

Ganz ebenso verhält sich die Flüssigkeit B gegenüber kleinen Zusätzen von A: zuerst tritt Lösung ein, und bei einem bestimmten Gehalte beginnt die Trennung in zwei Schichten.

Nennt man die Werte des auf a bezogenen Molenbruches, bei denen die Bildung der zweiten flüssigen Phase beginnt, x_a, bez. x_b, so besteht also für die Gebiete $0 < x < x_a$ und $x_b > x > 1$ eine homogene flüssige Phase; für des Gebiet $x_a < x < x_b$ sind dagegen zwei Phasen vorhanden.

Daraus ergiebt sich alsbald ein wichtiger Schluss. Nimmt man als weitere Phase den Dampf hinzu, so haben wir in den beiden ersten Fällen ein Gebilde mit zwei Phasen, also mit zwei Freiheiten. Im dritten

[1]) Ich verdanke diese Bemerkung Herrn Dr. Luther.

Falle hingegen sind drei Phasen vorhanden, es ist also nur noch eine Freiheit übrig. Das heisst, da man ja doch bei irgend einer bestimmten Temperatur das Mengenverhältnis der beiden Bestandteile zwischen x_a und x_b beliebig ändern kann, dass eine solche Änderung keinen Einfluss auf das Gleichgewicht ausübt.

Dies kommt in solcher Weise zu stande, dass sich ein Gemenge aus den beiden Bestandteilen innerhalb der angegebenen Grenzen in zwei flüssige Anteile scheidet, welche bei gegebener Temperatur konstante Zusammensetzung haben; der eine stellt eine gesättigte Lösung von B in A, der andere eine gesättigte Lösung von A in B dar. Das Mengenverhältnis der Bestandteile hat nur insofern einen Einfluss, als von ihm die Mengen abhängig sind, in welchen sich die flüssigen Phasen neben einander bilden. Da aber das Gleichgewicht nur von der Zusammensetzung, nicht aber von der Menge der Phasen bestimmt wird, so haben solche Änderungen keinen Einfluss auf das Gleichgewicht.

Ein derartiges Gebilde wird daher eine ganz bestimmte Temperaturdampfdruckkurve besitzen, indem vermöge der einfachen Freiheit zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Druck gehört. Sie unterscheidet sich von diesen nur durch den Umstand, dass die Grössen x_a und x_b sich mit der Temperatur ändern, und dass deshalb die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen zu flüssigen Phasen von wechselnder Zusammensetzung gehören. Gleichzeitig ändert sich auch die Zusammensetzung des Dampfes. Alle diese Grössen stehen aber mit der Temperatur, bez. dem Drucke in eindeutigem Zusammenhange.

Eine obere Grenze findet diese Dampfdruckkurve im allgemeinen dadurch, dass mit steigender Temperatur die Flüssigkeiten ineinander löslicher werden. Dadurch rücken die beiden Werte x_a und x_b immer näher aneinander, sodass schliesslich für eine der Phasen das vorhandene Mengenverhältnis die Grenze des heterogenen Gebietes erreicht, wobei die andere Phase verschwinden muss. Alsdann wird die Flüssigkeit homogen, und es treten wieder zwei Freiheitsgrade ein.

Welche von den beiden Phasen verschwindet, hängt offenbar von dem Mengenverhältnis ab, in dem die beiden Flüssigkeiten vorhanden sind, und man kann, indem man das Verhältnis in der Nähe von x_a oder x_b wählt, beliebig die eine oder die andere Phase zum Verschwinden bringen.

[illegible] jedem der beiden Gemenge den in geringerer
[illegible] eil stufenweise, so wird die Temperatur der
[illegible] weiter hinaufrücken, und gleichzeitig werden
[illegible] immer ähnlicher werden. Man wird schliess-

lich ein Gemisch ermitteln können, von dem man nicht sagen kann, ob die eine oder die andere Phase verschwindet. Die beiden Schichten werden sich bei steigender Temperatur zwar immer ähnlicher, sie bleiben aber stets in annähernd gleicher Menge zugegen, und wenn schliesslich die Temperatur erreicht ist, bei welcher unbegrenzte Löslichkeit eintritt, so verschwinden beide Anteile gleichzeitig, indem die Trennungsfläche zwischen ihnen einem stetigen Übergange Platz macht.

Man kann nach dem Vorgange von Alexejew[1]) diese Zusammenhänge darstellen, indem man den Molenbruch und die Temperatur als rechtwinklige Koordinaten nimmt. Dann giebt es für jede Temperatur

Fig. 109.

die beiden Werte x_a und x_b, welche die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen darstellen. Mit wachsender Temperatur rücken sich diese beiden Punkte im allgemeinen näher, und laufen schliesslich in einen zusammen. Die Gesamtheit aller dieser Werte bildet eine parabelähnliche Kurve, und deren senkrecht zur Temperaturaxe stehende Tangente kennzeichnet einen Punkt, den man den **kritischen Punkt** der **Lösung** nennen kann, da er in vielen Beziehungen dem kritischen Punkte beim Übergange aus dem flüssigen Zustande in den des Dampfes ähnlich ist (s. w. u.). Denn in diesem Punkte werden die beiden flüssigen Phasen mit einander identisch, und gehen daher stetig in einander über.

Von den von Alexejew gegebenen Löslichkeitskurven sind in Fig. 109 einige mitgeteilt. Sie sind von den eben beschriebenen nur insofern verschieden, als nicht die Molenbrüche als Ordinaten dienen, sondern

---

[1]) Wied. Ann. 28, 305. 1886.

Zusammensetzung nach Gewicht. Indessen wird dadurch der geo-
trische Charakter der Kurven nicht wesentlich beeinflusst.

103. **Verlauf der Löslichkeitskurven.** Es scheint, dass alle teil-
ise mischbaren Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen (die unter
nständen erst in der Nähe des kritischen Punktes liegen) den parabel-
nlichen Abschluss ihrer Löslichkeitskurve zeigen, also eine kritische
isungstemperatur besitzen. Allerdings ist für viele Paare dieser Punkt
ch nicht bekannt; vergegenwärtigt man sich aber, dass kein Grund
gegen spricht, dass oberhalb ihrer kritischen Temperatur (im gewöhn-
chen Sinne) alle Stoffe mischbar werden, so lässt sich auch für alle
ne kritische Lösungstemperatur erwarten.

Der hieraus zu ziehende Schluss, dass mit steigender Temperatur
ie Flüssigkeiten ineinander zunehmend löslicher werden, gilt indessen
ur für die Nähe der kritischen
ösungstemperatur. In einiger
ntfernung von dieser kann sehr
ohl ein anderes Verhalten auf-
eten, und man kann ein solches
gar mit grosser Wahrschein-
chkeit erwarten.

Fig. 110.
Chlorbenzol aa, Senföl bb, Anilin cc,
Benzol dd, Toluol ee.

Nach dem S. 307 ange-
benen Prinzip kann eine mit
eigender Temperatur wachsende
islichkeit nur eintreten, wenn
e Lösungswärme negativ ist.
un sind aber zahlreiche Fälle
kannt, in denen Flüssigkeiten
ch unter Wärmeentwicklung lösen. Handelt es sich in solchen Fällen
n begrenzte Löslichkeit, so muss ein Abnehmen der Löslichkeit
it steigender Temperatur notwendig vorhanden sein, und die Kurve
rläuft der „normalen" gegenüber im umgekehrten Sinne. Ein solcher
erlauf bringt dann mit Notwendigkeit das Auftreten eines Minimums
r Löslichkeit mit sich.

Natürlich ist auch ein mehrmaliger Zeichenwechsel nicht ausge-
hlossen, so dass innerhalb eines grösseren Temperaturgebietes mehrere
axima und Minima der Löslichkeit neben einander liegen können.

Experimentelle Untersuchungen über den Verlauf solcher Löslich-
itskurven sind in systematischer Weise zuerst von W. Alexejew[1])

[1]) Wied. Ann. 28, 305. 1886.

durchgeführt worden, dessen Beobachtungen von bleibendem Werte sind, wenn er auch bei ihrer theoretischen Deutung nicht immer das Richtige getroffen hat.

Den einfachsten Fall der beiderseits mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit stellen die Kurven Fig. 109 und 110 (S. 669) dar,

Fig. 111.
Sek. Butylalkohol bb, Isobutylalkohol ii, Amylalkohol aa.

deren Abscissen Temperaturen und deren Ordinaten Prozente der Mischungsbestandteile sind. Fig. 109 bezieht sich auf wässerige Lösungen, Fig. 110 auf Lösungen von Schwefel in den genannten Stoffen.

Anders verhalten sich die mit Wasser teilweise mischbaren Alkohole, von deren Löslichkeitsverhältnissen Fig. 111 ein Bild giebt. Hier machen sich, namentlich für die unteren Teile der Kurven, die Lösungen mit vorwiegendem Wasser, Minima der Löslichkeit geltend. Fig. 112 zeigt das Verhalten des sekundären Butylalkohols bei noch niedrigeren Temperaturen. Statt dass Kurven zusammengehen, wie ihr Verlauf bis in die Nähe von 0° erwarten liess, entfernen sie sich bei fallender Temperatur wieder von einander.

Fig. 112. Sek. Butylalkohol.

104. **Die kritische Lösungstemperatur.** Die beiden Zweige der Löslichkeitskurve kommen sich, wie erwähnt, bei vielen Stoffen innerhalb eines erreichbaren Temperaturgebietes immer näher, bis sie schliesslich ineinander übergehen. Zufolge der Bedeutung der Kurven besagt dies,

[d]ass die Zusammensetzung der beiden Schichten sich immer mehr nähert, [b]is sie identisch wird. Bedienen wir uns der allgemeinen Definition [e]ines kritischen Punktes als eines solchen, in welchem mehrere Phasen identisch werden (S. 341), so liegt hier ein solcher vor.

Die Ähnlichkeit der vorliegenden Erscheinung mit dem gewöhnlichen kritischen Punkte Flüssigkeit: Dampf hat Lehmann[1]) ausgesprochen; eingehendere Begründung für die Auffassung hat dann Orme Masson[2]) gegeben.

Gegen die gewöhnliche kritische Erscheinung bei einem einheitlichen Stoffe, und ebenso gegen die soeben (S. 651) behandelten kritischen Erscheinungen binärer Gemische liegen indessen hier einige wesentliche Unterschiede vor, die nicht übersehen werden dürfen. Während bei jenen kritischen Punkten die Gesamtmenge der betrachteten Flüssigkeit, ob sie einheitlich oder ein Gemisch war, mit der anderen Phase nur bei einem ganz bestimmten Werte von Druck und Temperatur identisch wurde, so haben wir hier eine Freiheit mehr. Man kann entweder die beiden flüssigen Phasen bei Gegenwart ihres Dampfes untersuchen, wie das gewöhnlich geschieht, und hat dann bei der kritischen Lösungstemperatur das Identischwerden zweier Phasen von dreien, da der Dampf eine andere Konzentration hat. Oder man kann auf die Dampfphase verzichten und die Flüssigkeiten unter irgend einem anderen Drucke beobachten: dann ist die kritische Temperatur eine Funktion dieses Druckes und keine Konstante mehr.

Es lässt sich leicht übersehen, dass bei mehr als zwei Bestandteilen noch mannigfaltigere Verhältnisse auftreten können. Man thut daher gut, kritische Punkte verschiedener Ordnung zu unterscheiden. Die kritischen Punkte einheitlicher Stoffe und ebenso die der homogenen Gemische sind absolute Werte, die nur von der Natur des Stoffes, bez. von der Zusammensetzung des Gemisches abhängen; sie mögen absolute kritische Punkte oder solche nullter Ordnung genannt werden. Solche kritische Punkte, wo noch eine Freiheit vorhanden ist, heissen demgemäss kritische Punkte erster Ordnung, und bei n Freiheiten n-ter Ordnung.

Demgemäss haben wir in unserem Falle, wenn wir die Parallele mit einem absoluten kritischen Punkte verfolgen, bei zwei Phasen statt des bestimmten Wertes von Druck und Temperatur willkürliche Werte derselben innerhalb gewisser Grenzen; bestimmt man eine von diesen Grössen, so ist dadurch die andere gegeben. Das Analogon des kritischen Volums ist die kritische Konzentration, die in unserem Falle durch den Molenbruch, oder wenn das Molekulargewicht nicht bekannt

[1]) Molekularphysik II, 208. Leipzig 1888.

[2]) Ztschr. f. phys. Chemie 7, 500. 1891.

ist, durch das Gewichtsverhältnis definiert werden kann. Denn auch für den absoluten kritischen Punkt kann man die dritte Grösse neben Druck und Temperatur als Konzentration einführen, und Gleichheit der Konzentrationen in beiden Phasen definiert den kritischen Punkt ebenso, wie Gleichheit der Dichten oder der spezifischen Volume. Beim kritischen Lösungspunkte wird man auch die kritische Konzentration als Funktion des Druckes oder der Temperatur aufzufassen haben.

Es lässt sich indessen absehen, dass der Einfluss des Druckes auf die kritische Lösungstemperatur und die kritische Konzentration nur gering und etwa von derselben Ordnung sein wird, wie der Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur. An späterer Stelle wird das Wenige zusammengestellt werden, was hierüber bekannt ist; zunächst dürfen wir diesen Einfluss unter den gewöhnlichen Verhältnissen als verschwindend klein ansehen.

Eine absolute Definition gewinnt der kritische Lösungspunkt, wenn man durch Zulassung einer weiteren Phase über einen Freiheitsgrad verfügt. Als solche Phase empfiehlt sich unmittelbar die Dampfphase. Dann ist der kritische Druck gleich dem Dampfdruck und die kritische Temperatur ist nur von der Natur der Stoffe abhängig. Dagegen werden beim kritischen Lösungspunkt von den drei vorhandenen Phasen nur zwei identisch, nämlich die beiden flüssigen, was wieder einen wesentlichen Unterschied gegen den einfachsten Fall ausmacht. Doch ist zu erwähnen, dass in vielen Fällen beim kritischen Lösungspunkte Flüssigkeit und Dampf gleich zusammengesetzt sein müssen, wenn auch ihre absoluten Dichten weit von einander abweichen (s. w. u.).

105. **Bestimmung des kritischen Punktes.** Das Verfahren zur Ermittlung der Temperatur der vollkommenen Löslichkeit ist von Alexejew ausgebildet worden. Es besteht darin, dass man die Löslichkeitskurve bis in den kritischen Punkt verfolgt, und zwar nicht auf analytischem, sondern auf synthetischem Wege.

Man wägt passende Mengen der zu untersuchenden Stoffe in eine Glasröhre ab, die von ihnen nahezu ausgefüllt wird[1]), schmilzt diese zu und bestimmt unter Umschütteln die Temperatur, bei welcher der Inhalt homogen wird. Dadurch, dass man mittels Schütteln die Flüssig-

[1]) Diese Vorsicht ist nur bei Stoffen von sehr verschiedener Flüchtigkeit und in einiger Entfernung vom kritischen Punkte wesentlich, damit durch die abweichende Zusammensetzung der Dampfphase kein Irrtum über die der flüssigen Phase entsteht. Beim kritischen Punkte von Flüssigkeiten mit nahestehendem Dampfdruck sind beide gleich zusammengesetzt, und es ist daher gleichgültig, wieviel von der Gesamtmenge sich im Dampfzustande befindet.

t in kleinste Tröpfchen zerteilen, also die Oberfläche beliebig vergössern kann, ist die Erreichung der Sättigung leicht gemacht. Andererits haben wir bei den Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten e merkwürdige Thatsache, dass Übersättigungserscheinungen nur hwer oder gar nicht vorkommen. Man kann also die zu dem vorhannen Mischungsverhältnis gehörige Temperatur mit grosser Sicherheit estimmen, wenn man unter langsamer Abkühlung der durch Erhitzen omogen gemachten Flüssigkeit den Punkt ermittelt, bei welcher die rste Trübung auftritt.

Die Genauigkeit dieser Methode hängt wesentlich von dem Unterhiede der Brechungskoëffizienten der beiden Flüssigkeiten ab[1]). Je rösser dieser ist, um so schärfer lässt sich sowohl der Punkt der volländigen Auflösung, wie der der ersten Ausscheidung beobachten. othmund erhielt bei seinen darauf gerichteten Versuchen in den günigsten Fällen Unterschiede von der Ordnung 0·2°, in ungünstigeren ällen bis über 1°. Versuche, welche auf meine Veranlassung von Herrn ebutt angestellt worden sind, haben ergeben, dass bei Anwendung össerer Stoffmengen und bei Temperaturmessung in der Flüssigkeit lbst die Unterschiede noch weit geringer sind.

Die auf diese Weise erhaltenen Punkte der Löslichkeitskurve werden ein Diagramm Temperatur-Zusammensetzung nach Alexejew eingeagen und durch einen stetigen Zug vereinigt. Die von manchen Auren behauptete Unstetigkeit der Lösungskurve am kritischen Punkte t sicher nicht vorhanden; vielmehr gehen ihre beiden Zweige vollommen stetig in einander über. Abgesehen von theoretischen Erwängen, nach denen Unstetigkeiten der Löslichkeitskurve nur bei unetiger Änderung einer vorhandenen Phase eintreten können, zerstreut r Anblick der Versuchsergebnisse, die weiter unten mitgeteilt werden llen, jeden Zweifel in dieser Hinsicht.

Die Bestimmung des kritischen Mischungsverhältnisses wird darch erschwert, dass die Kurve am kritischen Punkte eine vertikale angente hat, dass also kleinen Änderungen der Temperatur grosse nderungen der Zusammensetzung entsprechen. Die Schwierigkeit wird f dieselbe Weise gehoben, wie im einfacheren Falle. Dort ist von ailletet und Mathias nachgewiesen worden, dass in dem Diagramm ichte-Temperatur von Flüssigkeit und Dampf, welches eine ähnliche estalt hat, wie die Löslichkeitskurve, die Mittelwerte der zu je einer emperatur gehörenden beiden Dichten alle in einer Geraden liegen.

---

[1]) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 433. 1898.

Der Durchschnitt dieser Geraden mit der Kurve ist der Punkt, wo beiden Dichten zusammenfallen, der kritische Punkt, und se Ordinate giebt die kritische Dich In derselben Weise liegen, schon Alexejew[1]) angedeutet hat, Mittelwerte der zu je einer Te peratur gehörigen beiden Geha meist in einer Geraden. Zwar ko men nach den Beobachtungen Rothmund hier Abweichungen v aber auch wenn die Mittellinie krümmt ist, macht es doch nicht geringsten Schwierigkeiten, sie zum Durchschnitt mit der Lösung kurve unzweideutig fortzusetz und so die kritische Konzentrati zu ermitteln. Beispiele hierfür w den in der Folge gegeben werd

Fig. 113. Phenol und Wasser.

Fig. 114. Propionitril und Wasser.

Schliesslich bietet sich ein weiteres interessantes Verfahren Es wurde schon bemerkt, dass in vielen Fällen beim kritischen Pu

[1]) Wied. Ann. 28, 321, Anmerkung. 1886.

ımensetzung der Dampfphase mit der flüssigen identisch wird. ıchte also nur ein kritisches Gemisch in grober Annäherung

;. 115. Acetylaceton u. Wasser.

Fig. 116. Isobuttersäure u. Wasser.

117. Hexan u. Methylalkohol.

Fig. 118. Schwefelkohlenst. u. Methylalk.

len und bei der kritischen Temperatur einen Teil der Flüssig- ıdestillieren, der auf seine Zusammensetzung untersucht wird.

Nötigenfalls wird das Verfahren mit dem gewonnenen Destillat wiederholt. Versuche nach dieser Richtung liegen indessen noch nicht vor.

Fig. 119. Furfurol und Wasser.

Fig. 120. Resorcin und Benzol.

106. **Beobachtungen.** Die ausgedehnteste Untersuchung der hier vorliegenden Erscheinungen verdanken wir V. Rothmund[1], dessen Arbeit auch in den vorstehenden Darlegungen mehrfach benutzt worden ist. Seine Ergebnisse lassen sich am besten an den von ihm konstruierten Zeichnungen ersehen, die in Fig. 113 bis 121 mitgeteilt sind; die Stoffe, auf die sie sich beziehen, sind namhaft gemacht; die Zusammensetzung ist nach Gewichtsprozenten, bezogen auf die gesamte Menge, gegeben. Die wirklich gemessenen Punkte sind eingezeichnet; ebenso sind die Mittelwerte der beiden Gehalte eingetragen, um eine Prüfung des Ge-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 433. 1898.

-setzes des „geraden Durchmessers" zu ermöglichen. Die beobachteten kritischen Daten sind nachstehend zusammengestellt.

Fig. 121. Methyläthylketon und Wasser.

	Kritische Lösungstemperatur	Kritische Konzentration
Phenol und Wasser	68·4°	36·1
Propionitril und Wasser	113·1	48·3
Furfurol und Wasser	122·7	51·0
Acetylaceton und Wasser	87·7	56·5
Isobuttersäure und Wasser	24·7	36·3
Hexan und Methylalkohol	42·6	68·9
Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol	40·5	80·5
Resorcin und Benzol	109·3	42·2
Methyläthylketon und Wasser	151·8	44·2
Succinimid und Wasser	55·4	51·0
Anilin und Wasser	165·0	48·2
Isobutylalkohol und Wasser	130·8	35·8

Die in der letzten Spalte gegebene kritische Konzentration bezieht auf den zuerst angegebenen Stoff; so ist das Verhältnis der Bedteile bei Phenol und Wasser im kritischen Punkte 36·1 Phenol 63·9 Wasser.

Im einzelnen zeigen sich die Stoffe ziemlich übereinstimmend in m Verhalten. Das Gesetz des geraden Durchmessers ist überall llt, und die Löslichkeitskurve stellt sich in der bekannten annähernd

parabolischen Form dar. Nur im Falle des Methyläthylketons in
Fig. 121, ist eine Besonderheit zu bemerken: die Löslichkeit des
im Wasser geht durch ein Minimum, während die Löslichk
Wassers im Keton den gewöhnlichen absteigenden Verlauf zeig
der in die gleiche Figur eingetragenen Löslichkeitskurve des D
ketons zeigt sich ein ähnlicher Verlauf, doch wurde die kritisch
peratur nicht erreicht.

107. **Untere kritische Punkte.** Angesichts der Fig. 121 ka
sich fragen, ob nicht in gewissen Fällen die beiden Zweige d
lichkeitskurve bei fallender Temperatur sich vereinigen, wie
meisten bei steigender thun. Es würde dann wieder ein kr
Punkt entstehen, dessen Konvexität aber nicht wie bisher na
Seite der höheren Temperatur gewendet ist, sondern nach
niederen.

Ein entsprechendes Flüssigkeitspaar würde also bei niedrige
peraturen sich in allen Verhältnissen lösen, und bei steigende
peratur in zwei Schichten zerfallen[1]).

In der Litteratur war bis vor kurzem bei binären Gemisch
ein derartiger Fall verzeichnet. Es ist dies der von Guthrie[2])
suchte Fall Diäthylamin-Wasser. Bei niederen Temperaturen l
dieser Stoff in Wasser in allen Verhältnissen; bei Temperature

[1]) Man würde vermuten dürfen, dass in solchem Falle die Löslichk
in zwei getrennte Teile zerfällt, wie die beistehende Fig. 122 a a andeute

Fig. 122.

durch wird eine allgemeinere Auffassung der Abhängigkeit der kritischen
nungen vom Drucke im Sinne eines stetigen Zusammenhanges der gewö
Löslichkeitskurven mit dem Typus Fig. 122 nahelegt, doch mag es hier m
Andeutung sein Bewenden haben.

[2]) Phil. Mag. (5) **18**, 500. 1884.

tritt dagegen je nach der Zusammensetzung Trübung ein. Guthrie folgende Tabelle:

Prozent Diäthylamin	Temperatur der Trübung
12·94	noch klar bei 180°
15·02	128°
16·30	121·8
20·94	121
26·89	123
37·80	128
45·42	134·5
62·35	154
75·76	bei 170° noch klar

öhere Temperaturen konnten nicht beobachtet werden, da die angegriffen wurden und platzten.

exejew, der auf die gegensätzliche Beziehung dieser Beobachtung ber dem gewöhnlichen Verhalten zuerst hingewiesen hat, konnte weiteren derartigen Fall ermitteln.

Fig. 123. Triäthylamin und Wasser.

on Rothmund ist (a. a. O.) gezeigt worden, dass auch der gleich-on Guthrie untersuchten Lösung von Triäthylamin und Wasser Eigenschaft zukommt. Guthrie selbst hatte eine falsche Kurve Löslichkeit dieses Stoffes gegeben; sie ist in Fig. 123, welche die keit nach den Messungen von Rothmund darstellt, punktiert ein-

getragen. Thatsächlich handelt es sich um eine nach der Seite der niedrigen Temperaturen gewendete Löslichkeitskurve mit einem auffallend breit entwickelten Ende.

Auch ein dritter Fall ist von Rothmund ermittelt worden: β-Collidin in Wasser. Die Löslichkeitskurve ist in Fig. 124 dargestellt.

Was diese „unteren kritischen Punkte" von den normalen oder oberen auszeichnet, ist der Umstand, dass für sie das Gesetz des geraden Durchmessers nicht gültig ist. Schon beim Diäthylamin ergiebt

Fig. 124. β-Collidin und Wasser.

sich dies, und beim β-Collidin ist es sehr auffällig. Wodurch dies veranlasst wird, lässt sich bei dem spärlichen Material nur vermuten. Die Thatsache, dass alle Stoffe mit unterem kritischen Punkt, die man bisher kennt, stickstoffhaltig sind, dürfte kaum wesentlich sein. Wohl aber scheint der folgende Umstand eine Rolle zu spielen.

Diese Stoffe verhalten sich der Zeichnung gemäss so, dass sie bei niederen Temperaturen in allen Verhältnissen löslich sind; bei der kritischen Temperatur scheidet sich die Lösung, und nun nimmt mit steigender Temperatur die gegenseitige Löslichkeit schnell ab.

Hierzu ist nach bekannten Überlegungen erforderlich, dass die Lösungswärme positiv ist, d. h. dass sich bei der gegenseitigen Auflösung Wärme entwickelt, und zwar muss diese Entwicklung ziemlich beträchtlich sein, um den starken Temperaturkoëffizienten zu bewirken. Dies ist aber gleichzeitig ein Zeichen dafür, dass zwischen den beiden Stoffen

beträchtliche Wechselwirkungen erfolgen, die wahrscheinlich chemischer Natur sind. Andererseits ist zu erwarten, dass das Gesetz des geraden Durchmessers sich auf solche Fälle beschränken wird, welche normal verlaufen, d. h. bei denen eine gegenseitige Änderung des Molekulargewichtes nicht eintritt.

Einige Worte verdient noch das besondere Verhalten des Triäthylamins in Wasser, welches von Guthrie (a. a. O.) eingehend untersucht worden ist. Da die Löslichkeitskurve am kritischen Punkte ausserordentlich weit fast senkrecht verläuft, so bewirkt eine sehr kleine Temperaturänderung eine kräftige Scheidung der Lösung, und da die kritische Temperatur gerade bei mittlerer Zimmertemperatur liegt, so lassen sich diese Erscheinungen besonders bequem hervorrufen. Stellt man eine Lösung von annähernd gleichen Teilen Triäthylamin und Wasser her, und schliesst sie in dünnster Schicht zwischen zwei möglichst dünne Glasplatten ein, so hat man ein äusserst empfindliches Thermoskop. Ein Strich mit einem erwärmten Körper bewirkt eine weisse Linie; die aufgelegte Hand zeichnet alsbald ihre Silhouette und im Spektrum kann man leicht die grössere Wärme im roten und ultraroten Teil erkennen. In der That verdient dies einfache und empfindliche Hilfsmittel sehr die von Guthrie empfohlene Anwendung als Thermoskop.

108. **Das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung.** Aus der Theorie von van der Waals folgt (I, 303), dass die Zustandsgleichung durch die Einführung der kritischen Werte als Mass von Temperatur, Druck und Volum auf eine Form gelangt, in welcher gar keine spezifische Konstante mehr vorkommt. Daraus folgt, dass jede Eigenschaft, welche durch die genannten Verhältnisse bestimmt ist, für gleiche „reduzierte" Werte dieser Veränderlichen bei allen Stoffen übereinstimmen muss.

Nun ist allerdings in dieser Entwicklung die Voraussetzung enthalten, dass die Molekulargrösse der betrachteten Stoffe in dem ganzen Gebiete keine Änderung erfährt, und es sind daher alle Fälle auszuschliessen, in denen diese Bedingung nicht erfüllt ist. Doch hat sich herausgestellt, dass ausser dieser Störung noch andere vorhanden sein müssen, wenn man anders die „Theorie der übereinstimmenden Zustände" überhaupt gelten lassen will. Denn auch bei Stoffen, für welche eine Änderung des Molekulargewichts nicht anzunehmen ist, sind sicher Abweichungen nachgewiesen worden, so dass es sich jedenfalls nicht um ein durchgreifendes Gesetz handeln kann.

Andererseits lässt sich nicht verkennen, dass die Theorie der übereinstimmenden Zustände wenigstens in den Grundzügen eine grosse Zahl von Erscheinungen darstellt und mit einander verknüpft. Es hat deshalb auch einen Wert, bei vorhandenen Abweichungen deren Betrag und Art in Bezug auf die Natur der Stoffe festzustellen, und die hier wahrscheinlich vorhandenen Gesetzmässigkeiten aufzusuchen.

Durch Natanson ist eine Erweiterung der Theorie von van der Waals, die ursprünglich ja nur für homogene Gase und Flüssigkeiten aufgestellt war, auf gelöste Stoffe vorgenommen worden [1]), und es haben sich vielversprechende Bestätigungen ergeben, die allerdings wegen der Schwierigkeiten in der Definition des Volums des betrachteten Stoffes und wegen der Unvollständigkeit der experimentellen Daten nur angenähert sein konnten. Rothmund (a. a. O.) hat gleichfalls sein Material in solchem Sinne verwertet, und zwar auf Grund der folgenden Überlegung.

Sei v_1 das spezifische Volum der einen Schicht, dessen Gewichtseinheit aus x_1 und y_1 Teilen der beiden Stoffe besteht; in der zweiten Schicht seien diese Grössen v_2, x_2, y_2, und beim kritischen Punkte v_k, x_k, y_k. Dann verlangt die Theorie, dass $x_1/v_1 : x_k/v_k = m$ für alle Stoffe bei gleichen reduzierten Temperaturen gleich ist.

Ebenso muss für den zweiten Stoff $y_1/v_1 : y_k/v_k = n$ unabhängig von der Natur der Stoffe sein; dividieren wir beide Gleichungen, so folgt $x_1/x_k : y_1/y_k = m/n$ und ebenso $x_2/x_k : y_2/y_k = m/n$, oder, da m und n für alle Stoffe gleich sind, $x_1/x_k : y_1/y_k = x_2/x_k : y_2/y_k$.

Rothmund hat nun für eine Reihe reduzierter Temperaturen die entsprechenden Werte berechnet; die Ergebnisse sind aber wenig befriedigend, denn die Quotienten, die nach der Theorie gleich sein sollten, schwanken zwischen 0·78 und 0·57 bei der reduzierten Temperatur 0·99, also 3° bis 4° unter der kritischen Temperatur. Für grössere Entfernung wird die Übereinstimmung noch schlechter.

Es sind also bei den untersuchten Flüssigkeitspaaren die Bedingungen nicht erfüllt, unter denen wenigstens eine beschränkte Anwendung der Beziehung der übereinstimmenden Zustände möglich ist.

109. **Einige Nebenerscheinungen.** Ausser den in ihrer Gesamtheit übersehbaren Verhältnissen, welche sich beim kritischen Lösungspunkte darbieten, liegen noch einige andere vor, die der vollständigen Aufklärung und der Herstellung eines quantitativen Zusammenhanges mit anderen, besser bekannten noch harren.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 26. 1892.

Hierher gehört zunächst eine eigentümliche optische Erscheinung, welche schon von Guthrie[1]) beobachtet worden war, und welche Rothmund (a. a. O.) folgendermassen beschreibt: „Bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeitspaare, und zwar am deutlichsten bei solchen, deren Untersuchung scharf und sicher ausführbar war, bei Phenol, Isobuttersäure, Triäthylamin und Wasser, sowie bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, zeigt sich nach dem Erhitzen über die kritische Lösungstemperatur eine deutliche bläuliche Opalescenz der Flüssigkeit. Dieselbe nimmt bei weiterer Temperatursteigerung ab, lässt sich aber oft 10° und manchmal noch höher über der kritischen Temperatur mit Sicherheit wahrnehmen und verschwindet bei weiterem Erhitzen ganz allmählich, ohne dass es möglich ist, irgend einen bestimmten Punkt anzugeben, bei dem dies eintritt. Wenn die Lösung von einer Temperatur an, bei der sie nicht mehr opalisierte, langsam abgekühlt wurde, so beobachtete ich folgendes: Allmählich, ohne dass man irgend einen Anfangspunkt angeben konnte, zeigte sich ein leichter, bläulicher Schleier über die Flüssigkeit gebreitet, der beim Abkühlen immer dichter und deutlicher wurde. Doch verlor dabei die Lösung ihre Durchsichtigkeit nicht, es konnten z. B. durch das Röhrchen die Teilstriche des Thermometers mit vollständiger Schärfe gesehen werden. Bei weiterem Abkühlen trat dann, und zwar sehr präzis, eine dicke, milchige Trübung auf, und gleich darauf trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Diese sonderbare Opalescenz zeigte sich nur dann, wenn die Konzentration nicht weit von der kritischen entfernt war.“

Eine hiermit augenscheinlich zusammenhängende Beobachtung, die ich gelegentlich einiger Versuche bei dem kritischen Löslichkeitspunkte machte, ist der auffallende Wechsel in der Schaumbildung an dieser Stelle. Geht man von einer durch Erwärmen homogen gemachten Lösung von Isobuttersäure und Wasser (9:16) aus, so schäumt die Flüssigkeit beim Umschütteln wie Seifenwasser, und der Schaum hält sich lange nach dem Schütteln auf der Oberfläche. Dies wird beim weiteren Abkühlen immer stärker; beim kritischen Punkte jedoch, wo die Flüssigkeit heterogen wird, hört die Schaumbildung plötzlich auf, und es ist nicht mehr möglich, auch nur durch einige Sekunden eine Schaumschicht auf der Oberfläche zu halten. Beim langsamen Erwärmen kehren die Erscheinungen wieder; sowie die Flüssigkeit homogen geworden ist, ist auch die Schaumbildung wieder da, die beim weiteren Erwärmen langsam geringer wird.

---

[1]) Phil. Mag. (5) 18, 504. 1884.

Gleichzeitig mit dieser Änderung geht eine sehr bedeutende Änderung der inneren Reibung mit der Temperatur vor sich. Eine Versuchsreihe, die Herr Stebutt auf meine Veranlassung gemacht hat, ergab, dass man in der Nähe des kritischen Lösungspunktes Temperaturkoëffizienten der inneren Reibung beobachtet, die drei- bis fünfmal grösser sind, als sie bei ähnlichen Flüssigkeiten, und in grösserer Entfernung von der kritischen Temperatur vorkommen.

Diese Eigentümlichkeiten sind nicht auf die genannte Lösung beschränkt; vielmehr habe ich sie bei allen Lösungen wiedergefunden, welche sich in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemperatur befanden, und bei binären Gemischen ebenso wie bei ternären.

Einen Schlüssel zur Aufklärung der beschriebenen Erscheinungen wird voraussichtlich die Betrachtung der Oberflächenenergie in diesem Falle ergeben. Ganz entsprechend den Verhältnissen am kritischen Punkte Flüssigkeit-Dampf wird die Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenzfläche der beiden Phasen bei der Annäherung an den kritischen Punkt immer kleiner, und der trennende Meniskus immer flacher und undeutlicher. Am kritischen Punkte werden beide Phasen identisch, und es kann zwischen ihnen keine Oberflächenspannung mehr geben; die Oberflächenenergie ist Null.

Nun kann man sich aber eine Art Oberflächenenergie denken, die das entgegengesetzte Zeichen hat, wie die gewöhnliche, d. h. bei welcher die Energie mit zunehmender Oberfläche nicht wächst, sondern abnimmt. Eine mit dieser Art Oberflächenspannung ausgestattete Oberfläche wird daher nicht die Tendenz haben, sich zu verkleinern, wie das Oberflächen mit gewöhnlicher Spannung thun, sondern sich zu vergrössern. Oberflächen mit solcher negativer Spannung liegen zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern, die von ihnen benetzt werden, vor; wir haben hier solche zu erwarten, wenn wir beim Durchschreiten des kritischen Punktes durch den Wert Null der Oberflächenenergie gehen.

Was wird der Erfolg der Bethätigung einer solchen Spannung sein? Die maximale Vergrösserung der Berührungsfläche tritt ein, wenn sich beide Phasen vollkommen vermischen. Wir erhalten auf diese Weise eine neue Definition des kritischen Punktes: es ist dies der Punkt, an welchem die positive Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zweier Phasen durch Null in das Negative überzugehen beginnt. Bei dem bekannten Zusammenhange zwischen Verdampfungswärme und Oberflächenspannung (vgl. I, 538) wird diese Definition immer mit der zusammenfallen, dass die spezifische Entropie der beiden Phasen gleich oder ihre Umwandlungswärme Null wird.

Man wird nun fragen können, ob die Vermischung nach dem Zeichenwechsel der Oberflächenspannung der Bildung einer unendlich grossen Oberfläche entspricht, wie es den Anschein hat, oder ob man diese als begrenzt betrachten muss. Da in der Natur für uns nirgend das Unendliche verwirklicht ist, so ist die Frage im zweiten Sinne zu beantworten. Man wird aber ferner hinzufügen können, dass die Grösse der Mischungsfläche, um diesen kurzen Ausdruck anzuwenden, wahrscheinlich eine Funktion der Entfernung vom kritischen Punkte sein wird. Zunächst diesem ist die Mischungswärme fast Null, die gesamte Oberflächenenergie also gleichfalls, und es erscheint sachgemäss, anzunehmen, dass an dieser Kleinheit nicht nur der kleine Wert der Oberflächenspannung oder der Intensitätsgrösse, sondern auch der Oberfläche selbst, der Kapazitätsgrösse, beteiligt sei.

Eine Folge dieser letzten Annahme wäre aber, dass noch eine merkliche Heterogenität in der anscheinend homogen gewordenen Flüssigkeit unmittelbar oberhalb der kritischen Temperatur übrig bleibt. Auf diese wäre das oben beschriebene Opalisieren zurückzuführen, ebenso die grosse innere Reibung und ihr grosser Temperaturkoëffizient. Dass auch die Erscheinung mit der Schaumbildung auf denselben Grund zurückzuführen ist, erscheint mir ziemlich wahrscheinlich. Doch fehlt es noch zu sehr an Kenntnissen darüber, wovon die Dauer eines Flüssigkeitshäutchens abhängig ist, als dass man dies mit Sicherheit behaupten könnte [1]).

110. **Praktische Anwendungen.** Die kritische Lösungstemperatur verschiedener Stoffe in einem und demselben Lösungsmittel ist für die Stoffe ebenso charakteristisch, wie es der kritische Dampfpunkt für reine Stoffe ist. Es verspricht daher der Gedanke, diese Temperatur zur Kennzeichnung von Stoffen zu verwerten, welche sich sonst schwer unterscheiden lassen, einen günstigen Erfolg, und L. Crismer [2]) hat nachgewiesen, dass in der That eine solche Verwendung leicht und genau möglich ist. Zu diesem Zwecke wurde die zu untersuchende Substanz (es wurden vorwiegend natürliche Fette und ähnliche Stoffe benutzt) mit ungefähr dem gleichen Volum Alkohol vom spezifischen Gewicht 0·8195 bei 15·5° (9 % Wasser) in ein Röhrchen von 5—6 mm

[1]) Dass bei Flüssigkeiten, die in allen Verhältnissen mischbar sind, negative Oberflächenspannung angenommen werden darf, findet sich schon von W. Thomson (Lord Kelvin) ausgesprochen. Vgl. Populäre Reden und Vorträge, deutsche Ausgabe, S. 15. Berlin 1891. Doch fehlt die Beziehung auf die kritischen Erscheinungen.

[2]) Bull. Ac. Roy. de Belgique 30, 97. 1895.

Weite und 9 cm Länge gebracht und im Schwefelsäurebade erwärmt. Nähert man sich der kritischen Temperatur, d. h. der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeiten in allen Verhältnissen ineinander löslich werden, so flacht sich der Meniskus an der Trennungsfläche ab; man kehrt dann das Röhrchen um, damit eine vollständige Vermischung stattfindet, erwärmt etwa 10° über die Mischtemperatur und lässt langsam abkühlen. Unmittelbar vor der Trübung in der ganzen Masse sieht man die kleine an dem oberen Ende des Rohres durch Kapillarität festgehaltene Flüssigkeitsmenge trübe werden, und kann diese Erscheinung als Ankündigung der Haupterscheinung benutzen.

Die Versuche zeigen, dass ziemlich unabhängig von der Menge der benutzten Flüssigkeiten sich die kritische Lösungstemperatur innerhalb eines Grades genau bestimmen lässt. Der Umstand, dass als Lösungsmittel wässriger Alkohol, also ein nichteinheitlicher Stoff benutzt wurde, verstärkt allerdings den (kleinen) Einfluss der relativen Menge, doch blieb dieser innerhalb der Fehlergrenze. Bei besonderen Versuchen über diesen Einfluss ergab sich, dass die Abweichungen etwa zwischen 20 und 60 % gelösten Stoffes gering und praktisch zu vernachlässigen sind. Die praktische Bedeutung des Verfahrens zeigt sich darin, dass es einen scharfen Unterschied zwischen Butter und Margarine zu machen gestattet, deren kritische Lösungstemperaturen um etwa 20° auseinander liegen.

Weiter wurde die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung mehrerer Stoffe gestellt und mit dem Ergebnis beantwortet, dass angenähert die kritische Temperatur eines Gemenges sich nach der Mischungsregel aus den kritischen Temperaturen der Bestandteile berechnen lasse. Doch findet voraussichtlich diese einfache Beziehung nur bei chemisch ähnlichen Stoffen statt.

Ändert man den Gehalt des Alkohols an Wasser, so ändern sich auch die kritischen Lösungstemperaturen. Stellt man diese als Funktion des Wassergehaltes zusammen, so ergiebt sich eine sehr nahe gerade Linie. Untersucht man ferner verschiedene Stoffe in diesen verschiedenen Alkoholen, so sind die vom Wassergehalt verursachten Unterschiede von der Natur des Stoffes nahezu unabhängig, so dass die zu verschiedenen Stoffen gehörigen Temperatur-Wasser-Kurven einander parallel sind. Nur bei hohen Temperaturen weichen die Linien ab, indem die Zunahme der Temperatur langsamer erfolgt als die des Wassergehaltes. Indessen hat die bei den hohen Temperaturen erfolgende Veränderung der Stoffe (Verseifung der Fette) einen bedeutenden Einfluss auf diese Erscheinung.

Schliesslich beschreibt Crismer ein optisches Verfahren zur Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur. Man beobachtet den Meniskus mit einem Mikroskop und nimmt als Reaktion den Augenblick, wo die krumme Trennungslinie gerade wird. Färbt man den Alkohol mit etwas Fuchsin, so kann man die Erscheinung noch bequemer beobachten. Diese Temperatur liegt 4 oder 5 Grad unter der eigentlichen kritischen Temperatur.

Wenn der Alkohol Isobutyl- oder Isoamylalkohol in merklichen Mengen enthält, so gehen die Temperaturen herunter: für jedes Prozent um etwa zwei Grad. Die Mengen, welche in einem gewöhnlichen reinen Alkohol vorkommen, sind indessen zu gering, um irgend einen messbaren Einfluss zu zeigen, wie sich durch Versuche an Alkoholen von verschiedener Herkunft ergab.

111. **Dampfdrucke teilweise mischbarer Flüssigkeiten.** Für die Gebiete, in welchen von zwei teilweise mischbaren Flüssigkeiten noch homogene Lösungen gebildet werden, gelten die S. 617 u. ff. entwickelten Beziehungen unverändert. Es wird also der Dampfdruck des Lösungsmittels proportional dem Molenbruch vermindert werden, und der Dampfdruck des gelösten Stoffes wird je nach der Grösse der Löslichkeitskonstanten mehr oder weniger schnell proportional seinem Molenbruch wachsen.

Setzt man aber von dem Stoffe B zum Lösungsmittel A mehr, als sich bei der gegebenen Temperatur zu lösen vermag, so bilden sich zwei Schichten. Mit dem Dampf zusammen macht dies drei Phasen; es ist also nur noch eine Freiheit übrig, die von der Temperatur beansprucht wird. Die Änderung der Zusammensetzung kann unter diesen Umständen keinen Einfluss auf den Dampfdruck mehr haben, und dieser bleibt unverändert, bis bei weiterem Zusatz von B die Flüssigkeit wieder homogen wird, und eine Lösung von A in überwiegendem B darstellt. Hier verschwindet eine Phase, das Gebilde hat zwei Freiheiten, und reagiert durch den Dampfdruck wieder auf Änderungen in der Konzentration.

Man erhält das gleiche Ergebnis, wenn man sich überlegt, dass während der Periode, wo zwei getrennte Schichten der Flüssigkeit vorhanden sind, die Zusammensetzung jeder Schicht sich mit dem Mengenverhältnis nicht ändert, sondern nur ihre relative Menge. Da aber diese keinen Einfluss auf den Dampfdruck hat, so kann sich dieser auch nicht ändern.

Ferner besteht aber eine wichtige Beziehung, welche zuerst von Konowalow *aufgestellt worden ist: die* beiden Schichten der Flüssigkeit

haben trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung gleichen Dampfdruck und zwar nicht nur gleichen Gesamtdruck, sondern auch gleiche Teildrucke ihrer Bestandteile.

Konowalow hat dies Ergebnis sowohl experimentell geprüft, wie auch theoretisch begründet. In letzterer Beziehung stützte er sich auf eine Schlussweise, die von W. Thomson (Lord Kelvin) zuerst für die Betrachtung eines anderen Falles angewendet worden war, und die auf der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile beruht. Eine genauere Prüfung der Schlussweise ergiebt, dass es sich nicht um ein Perpetuum mobile im damaligen Sinne, oder eines erster Art (II, 474) handelt, sondern um eines zweiter Art. Wir ersetzen die Betrachtung durch den einfachen und allgemeinen Satz: Was auf eine Art im Gleichgewicht ist, ist auf alle Art im Gleichgewicht.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten, in die sich das Gemisch getrennt hat, kann durch unmittelbaren Austausch in der Berührungsfläche und auch durch Destillation geändert werden. Sind beide Schichten in ersterer Beziehung im Gleichgewicht, so müssen sie es auch in letzterer sein, d. h. die beiden Teildrucke der vorhandenen Flüssigkeiten müssen gleich sein.

Die Kurve der Gesamtdrucke eines teilweise mischbaren Flüssigkeitspaares wird sich somit aus zwei geneigten Teilen an beiden Enden und einer horizontalen Geraden dazwischen zusammensetzen. Es ergiebt sich alsbald die Frage, wie die beiden geneigten Teile gestaltet sein werden, insbesondere ob sie aufsteigen oder absteigen, oder ob beides an den beiden Enden einer Kurve stattfinden kann.

Der Kürze wegen sollen in folgendem die beiden äusseren Teile der Kurve, welche den homogenen Gemischen angehören und einen mit der Zusammensetzung veränderlichen Gesamtdruck zeigen, die Enden der Drucklinie genannt werden; das mittlere Stück dagegen, welches horizontal über das ganze Gebiet der teilweisen Mischbarkeit oder der Trennung in zwei Schichten sich erstreckt, das Mitteil der Drucklinie. Die erste Frage, die sich hier erhebt, ist die nach der Form der Enden gegenüber dem geradlinigen Mitteile.

Die Erfahrung lehrt, dass zwei Formen vorkommen können, die durch r und s, Fig. 125, angedeutet sind. Entweder besteht im Mitteile das Maximum des Dampfdruckes, und beide Enden liegen unterhalb der Geraden, Fig. 125, r. Oder das Mitteil liegt zwischen den Werten welche an den Enden vorkommen, Fig. 125, s. Die formal denkbare dritte Form, bei welcher das Mitteil der Dampfdrucklinie unterhalb der beiden Enden liegen könnte, ist nicht beobachtet worden. Auc

sprechen theoretische Gründe gegen ihre Möglichkeit. Konowalow giebt[1]) folgende Überlegung darüber, und weiter unten werden noch andere Gründe in gleichem Sinne, doch auf ganz anderer Grundlage beigebracht werden.

Zwischen der Richtung der Kurve des Gesamtdruckes und der Verschiedenheit zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes besteht die Beziehung, dass für aufsteigende Teile der Kurve die Konzentration im Dampfe grösser ist, als in der Flüssigkeit, und umgekehrt. Wäre nun die Kurve von der Gestalt, dass das Mitteil niedriger läge, als beide Enden, so würde dort, wo das erste Ende in das Mitteil übergeht, wegen des Absteigens die Konzentration im Dampfe kleiner sein müssen, als in der Flüssigkeit. Dort, wo das zweite Ende an das Mitteil grenzt, würde wegen des Aufsteigens der Kurve die Konzentration im Dampfe grösser sein müssen, als in der Flüssigkeit. Nun sind aber an beiden Punkten die Dämpfe gleich zusammengesetzt, und gleichzeitig ist die Konzentration der Flüssigkeit in dem zweitgenannten Punkte viel grösser, als im ersten. Es müsste also der Dampf sowohl verdünnter als die verdünntere, und konzentrierter als die konzentriertere Flüssigkeit sein, was unmöglich ist. Daher muss mindestens ein Ende der Gesamtkurve niedriger liegen, als das Mitteil.

Fig. 125.

112. **Die Teildruckkurven.** In den homogenen Gebieten an den Enden der Mischungsreihe werden die wiederholt erörterten Verhältnisse für die Teildrucke zu erwarten sein. Der in geringer Menge vorhandene Anteil wird eine Kurve geben, die von Null beginnt und schneller ansteigt, als die Verbindungsgerade zum Dampfdruck der reinen Flüssigkeit. Am anderen Ende der Mischungsreihe, wo dieser Stoff vorwiegt, wird dagegen die Teildruckkurve in der Richtung dieser Geraden verlaufen.

An den beiden Stellen, wo die Flüssigkeit sich trennt, hat der Teildruck denselben Wert. Zwischen diesen Punkten ist er unabhängig

[1]) **Wied. Ann. 14,** 221. 1881.

von der Zusammensetzung, verläuft also als horizontale Gerade. Gesamtbild ist also durch o a b p_1, Fig. 126, gegeben.

So ist das Verhalten, wenn die Scheidung wirklich bei dem sprechenden Mengenverhältnis eintritt. Nun können wir uns aber de dass es möglich wäre, Übersättigung an den Stellen a und b zu wirken. Dann würde sich die Teildruckkurve stetig über a u hinaus verlängern. Wir hätten etwas hinter a und etwas vor b Gemische, von denen das erste, weniger des ersten Stoffes enthalt in Bezug auf diesen einen grösseren Dampfdruck hätte, als die zw die viel mehr von ihm enthält.

Denkt man sich nun weiter, es wäre möglich, die ganze Misch reihe zwischen a und b homogen zu halten, so müsste die Teild kurve in ihrem ganzen laufe stetig sein. Sie k dann im einfachsten nur die Form a c d p_1 h die durch die punktiert bindung zwischen a u angedeutet ist.

Fig. 126.

Die Analogie zwische ser Figur und der von J. T son gegebenen für den st Übergang zwischen Fl keit und Dampf fällt i Augen[1]), vgl. I, 297. lassen sich entsprec Schlüsse ziehen. Ehe wir auf sie eingehen, soll aber noch gezeigt den, dass noch andere Gründe auf die gleiche Vorstellung führen

Bei der Diskussion der möglichen Formen der Teildruckk eines Gemisches (S. 617) sind nämlich die Möglichkeiten nicht ständig erschöpft worden, indem für die Teildruckkurve der Fo zwar das Auftreten eines Wendepunktes, nicht aber das eines M mums berücksichtigt worden ist. Ein Minimum bei der (einfa Form b ist ausgeschlossen, da es negative Dampfdrucke nicht gie

Ein solches Maximum würde auftreten, wenn der Löslichkeitsk zient sehr klein wäre, und sich daher die Kurve vom Nullpunkt

[1]) Diese Analogie ist zuerst von Duhem (Dissolutions et Mélanges III, Lille 1894) und unabhängig von Margules (Wien. Ak. Ber. **104**. Dez. 1895) gesprochen worden. Ohne meiner Vorgänger gewahr zu sein, habe ich sie (Wied. Ann. **63**, 336. 1897) gleichfalls entwickelt.

r steil erheben würde. Da ihr Ende jedenfalls die Richtung der rbindungslinie mit dem Nullpunkte besitzt, so ist die Möglichkeit nes Maximums sehr naheliegend. Was wird die Folge eines solchen erlaufes sein?

Während von o bis c, und ebenso von d bis p_1, Fig. 126, der Teildruck normaler Weise mit der Konzentration zunimmt, müsste zwischen c und d bei steigender Konzentration der Teildruck abnehmen. Da nun weiter der Teildruck das Mass der wirksamen Menge ist, so kommen wir zu der unmöglichen Forderung, dass die wirksame Menge des Stoffes abnehmen soll, während seine räumliche Konzentration zunimmt. Ein solcher Zustand wäre labil im strengen Sinne des Wortes und daher physisch unmöglich. Wenn daher solche Bedingungen sich ausbilden, so muss irgend etwas anderes an Stelle des unmöglichen Zustandes eintreten. In dem ganz analogen Falle des überdrückten Dampfes (I, 298) ist es der teilweise Übergang in den anderen Aggregatzustand, d. h. das Erscheinen einer neuen Phase. Auch in diesem Falle erscheint eine neue Phase, die Lösung spaltet sich in zwei nicht mischbare Schichten.

Wenn man dies Ergebnis in die Gestalt bringt: damit zwei Flüssigkeiten sich nur teilweise lösen, muss ihre Löslichkeit klein sein, so sieht es wie eine Trivialität aus. Doch entsteht dieser Anschein nur daraus, dass mit dem Worte Löslichkeit sowohl das Sättigungsverhältnis beider Flüssigkeiten, wie das Teilungsverhältnis zwischen Lösung und Dampf bezeichnet wird. Thatsächlich erhalten wir die nicht unmittelbar einleuchtende Beziehung: damit zwei Stoffe nur teilweise löslich sind, muss der in geringerer Menge anwesende Stoff relativ reichlich in den Dampf übergehen. Geht er mit seinem eigenen Dampfdrucke in den Dampf über, so ist er gar nicht löslich.

Andererseits folgt aus den letzten Darlegungen, dass jedenfalls Trennung in zwei Schichten eintreten muss, wenn die Teildruckkurve an irgend einer Stelle ihres Verlaufes abnehmende Drucke mit steigender Konzentration aufweist.

Aus dem Umstande, dass eine Teildruckkurve von der Form a bei der Bildung eines nicht in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeitspaares vorhanden sein muss, folgt notwendig, dass ein Ende der Kurve des Gesamtdruckes aufsteigend sein muss. Es ist schon erwähnt worden, dass Konowalow das gleiche Ergebnis auf Grund anderer Betrachtungen gefunden hatte.

Wie die zweite Teildruckkurve aussehen muss, geht aus diesen Betrachtungen gleichfalls hervor, da ja die Benennung des ersten oder

zweiten Bestandteils willkürlich ist. Dagegen ist die Gestalt der Gesamtkurve verschieden, je nachdem die beiden Teildruckkurven sehr verschiedene Ordinaten besitzen, oder solche von gleicher Grössenordnung.

Im ersten Falle gehen wir von der äussersten Möglichkeit aus, dass der Dampfdruck des einen Bestandteils von Null überhaupt nicht messbar verschieden ist. Dann giebt die Teildruckkurve gleichzeitig die Kurve des Gesamtdruckes; setzt man zu dem nichtflüchtigen Bestandteil den flüchtigen, so nimmt der Druck anfangs linear zu, erreicht beim ersten Unstetigkeitspunkte einen bestimmten Wert, der bis zum zweiten Unstetigkeitspunkte konstant bleibt, und steigt von dort ab weiter bis zum Dampfdruck des flüchtigen Bestandteils; der letzte Teil ist eine Gerade mit der Richtung auf den Anfangspunkt der Koordinaten (Fig. 127, a).

Fig. 127.

Auch bei endlichen aber kleinen Werten des einen Dampfdruckes wird sich das Bild nicht wesentlich ändern, nur setzt die Kurve nicht im Nullpunkt an, und der ansteigende Zweig wird flacher (Kurve b). Werden beide Dampfdrucke einander gleicher, so geht das Ansteigen des Zweiges durch die horizontale Lage (Kurve c) in ein Absteigen über, und man erhält die Gestalt d. Damit sind die Möglichkeiten erschöpft. Das Ergebnis entspricht dem S. 691 gefundenen.

113. **Die Zusammensetzung des Dampfes.** Die gleichen Verhältnisse, welche für den Dampfdruck vorhanden sind, wiederholen sich bezüglich der Zusammensetzung: sie ist veränderlich an den Enden der Kurve und konstant im Mitteile.

Da im heterogenen Teile zwei verschieden zusammengesetzte Flüssigkeiten mit demselben Dampfe im Gleichgewicht sind, so kann man nicht erwarten, dass die Zusammensetzung des Dampfes mit der einer der beiden Flüssigkeiten übereinstimmt. Auch lehrt der Versuch, dass das Destillat aus dem heterogenen Gebiete sich in zwei Schichten sondert, die auch nicht homogen werden, wenn man sie auf die Siedetemperatur des Gemisches erwärmt. Es entsteht daher die Frage, von welchem Umstande die Zusammensetzung des Dampfes abhängig sein wird.

Um zu einer Antwort zu gelangen, betrachten wir die Dampfdrucklinien eines heterogenen Gemenges bei verschiedenen Temperaturen, die wir bis zum kritischen Lösungspunkte aufsteigen lassen. Fassen wir zunächst den Fall ins Auge, dass im Mitteile ein Maximum des Dampfdruckes besteht, so erhalten wir Formen wie in Fig. 128; die Knickstellen liegen auf der bekannten Löslichkeits-Temperaturkurve (die hier gegen früher um einen rechten Winkel gedreht erscheint). Sie treten sich demnach immer näher, und die Zusammensetzung der beiden Schichten wird immer ähnlicher. Im kritischen Lösungspunkte ist die Flüssigkeit homogen und die Dampfdruckkurve stetig geworden, und zwar hat sie für das Gemisch von der kritischen Konzentration einen Maximalwert. Folglich ist in diesem Punkte der Dampf von derselben Zusammensetzung, wie die Flüssigkeit.

Fig. 128.

Gleichzeitig haben die Teildruckkurven ihre Maxima verloren, welche in Wendepunkte mit horizontaler Doppeltangente übergegangen sind. Am Maximalpunkte der Gesamtdrucklinie gilt wie immer

$$dp_1/dx + dp_2/dx = 0,$$

d. h. die beiden Teildruckkurven machen entgegengesetzt gleiche Winkel mit der Horizontalen [1]).

Verfolgt man nun umgekehrt die Kurven abwärts, indem man vom kritischen Punkte ausgeht, so wird man vermuten dürfen, dass die Stelle, der die Zusammensetzung des Dampfes entspricht, immer noch einen ausgezeichneten Punkt bezüglich der Teildruckkurven darstellt. Die horizontale Tangente des Maximalpunktes geht in die empirische Dampfdruckgerade des heterogenen Gebietes über, welche die theoretischen Einzeldruckkurven in drei Punkten schneidet. Zwei von diesen Punkten haben die physische Bedeutung, dass sie die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeiten angeben, bei welchen die Unstetigkeit der empirischen Kurve eintritt. Man darf daher vermuten, dass auch der

[1]) Ich vermute, dass in diesem Falle die Wendepunkte der Teildruckkurven mit dem Maximalpunkte der Kurve des Gesamtdruckes in einen Punkt zusammenfallen werden; doch kann ich hierfür keinen Beweis beibringen.

dritte Durchschnittspunkt eine physische Bedeutung haben wird, und da bleibt nur die Zusammensetzung des Dampfes hierfür übrig.

Hieraus ist zu schliessen, dass die Zusammensetzung des Dampfes aus einem heterogenen Gemenge der betrachteten Art immer zwischen der Zusammensetzung der beiden einzelnen gesättigten Lösungen liegen wird, mit denen der Dampf im Gleichgewicht ist.

Doch darf nicht vergessen werden, dass dieser Schluss nur für den Fall gültig ist, dass der Dampfdruck im Mitteile der unstetigen Dampfdrucklinie ein **Maximum** ist. Für die zweite mögliche Form dieser Linie, a und b in Fig. 127, S. 692, gelten diese Schlüsse nicht, da hier nicht behauptet werden kann, dass beim kritischen Lösungspunkte der Dampf und die Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung haben. Diese Gleichheit tritt ein, wenn die Dampfdruckkurve ein Maximum oder ein Minimum hat, nicht aber, wenn sie nur einen **Wendepunkt** hat. Zwar ist an einem solchen gleichfalls die Bedingung $dp/dx = 0$ erfüllt. Während aber in den beiden ersten Fällen bei Abweichungen der Flüssigkeit von der Zusammensetzung, die dem maximalen, bez. minimalen Dampfdrucke entspricht, durch den Verdampfungsvorgang selbst die Flüssigkeit wieder auf die richtige Zusammensetzung zurückgeführt wird, tritt dies im Falle eines Wendepunktes nicht ein. Vielmehr bedingt eine noch so kleine Überschreitung der richtigen Zusammensetzung alsbald eine weitere Änderung im Sinne einer wachsenden Verschiedenheit zwischen Flüssigkeit und Dampf, wie man sich leicht durch die Anwendung der S. 621 gegebenen Regel überzeugt.

114. Verhalten bei der Destillation. Im Gegensatze zu den in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten sind die nur teilweise mischbaren in allen Fällen durch Destillation trennbar. Dies ergiebt sich aus der Untersuchung der Vorgänge, wie sie sich auf Grund der eben durchgeführten Betrachtungen übersehen lassen.

Zunächst stellen sich die Isobaren oder die Siedepunkte bei konstantem Druck als in der Hauptsache symmetrisch den Isothermen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung dar. An den beiden Enden wird sich der Siedepunkt mit der Zusammensetzung ändern, und zwar wird er im Falle d, Fig. 127, S. 692, zunächst mit wachsendem x abnehmen, bis die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt. Dann wird der Siedepunkt unabhängig von x sein, bis wieder beim Vorwalten des anderen Bestandteils eine homogene Lösung eintritt. Von da ab bewirkt eine Zunahme von x eine Zunahme des Siedepunktes, bis der der reinen Flüssigkeit erreicht ist.

Im Falle a ist für x = 0 der Siedepunkt sehr hoch, da der hier vorhandene Stoff verhältnismässig unflüchtig im Vergleich mit dem anderen ist. Mit wachsendem x nimmt er ab, und wird von dem Punkte ab, wo sich die Flüssigkeit in zwei Schichten teilt, konstant, bis wieder die zwei Schichten in eine homogene Lösung übergehen. Von hier ab sinkt er auf den Siedepunkt der leichter flüchtigen Flüssigkeit.

Wir haben also wieder zwei veränderliche „Enden" und ein konstantes „Mitteil".

Hiernach lässt sich die Möglichkeit einer Trennung durch Destillation beurteilen, und es ergiebt sich, dass sie in allen Fällen ausführbar ist.

Für den Fall a und b lässt sich das ohne weiteres übersehen, da die Flüchtigkeit der beiden Bestandteile sehr verschieden ist. Beginnt man ein beliebiges vorgelegtes Gemenge zu destillieren, so geht, wenn es heterogen ist, bei konstantem Siedepunkte ein Dampf von konstanter Zusammensetzung über, der ganz vorwiegend den leichter flüchtigen Bestandteil enthält. Hat der Rückstand soviel von diesem verloren, dass sich eine homogene Lösung bildet, so steigt der Siedepunkt, und es mengt sich dem Dampfe mehr von dem weniger flüchtigen Bestandteile bei. Man wechselt jetzt die Vorlage, um das erste, reinere Destillat nicht zu verderben, und kann durch Wiederholung der Destillation zu einer vollständigen Trennung gelangen. Man kann die Trennung beschleunigen, wenn man die heterogenen Anteile vorher trennt und einzeln destilliert, doch ist dies für die Möglichkeit der Trennung nicht wesentlich.

Anders verhält sich ein Gemenge mit der Kurve d. Hier muss man notwendig mit einer mechanischen Trennung beginnen, und die beiden Anteile einzeln destillieren. Diese verhalten sich insofern gleich, als sie einen Dampf aussenden, dessen Zusammensetzung zwischen der der beiden homogenen Lösungen liegt; somit verändert sich jede von ihnen so, dass im Rückstande sich der eine, bez. der andere Bestandteil rein ansammelt. Das Destillat zerfällt in zwei Schichten, die mechanisch getrennt werden, und wieder jede einen der beiden Bestandteile rein im Rückstande liefert. Auch hier kann man durch Wiederholung zu vollständiger Trennung gelangen.

Bemerkenswert ist aber, dass hier die vollständige Trennung nur unter der Voraussetzung gelingt, dass man die Destillation mit der mechanischen Scheidung abwechseln lässt.

115. **Übersättigung bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten.** Die S. 349 angestellten Betrachtungen machten es wünschens-

wert, über die dort vorausgesetzte Möglichkeit, für den Fall zweier flüssiger Phasen Übersättigungserscheinungen hervorzubringen, einige experimentelle Anschauungen zu gewinnen. In der Litteratur sind bisher keine Fälle verzeichnet, in welchen derartige Übersättigungserscheinungen beobachtet worden wären. Vielmehr hebt Rothmund[1]) hervor, dass ihm niemals irgend erhebliche Beträge von Übersättigung bei seinen Versuchen über den kritischen Lösungspunkt entgegengetreten wären.

Nun kann dagegen bemerkt werden, dass in der Nähe des kritischen Punktes überhaupt die Breite des metastabilen Gebietes aller Wahrscheinlichkeit nach sehr gering, und Übersättigungen daher fast völlig ausgeschlossen sein mögen. Ich habe deshalb nach Beispielen gesucht, in welchen man hinreichend weit von dieser Grenze entfernt ist.

Ein solcher Fall ist Schwefel und Wasser. Fasst man die bekannte Reaktion der Thiosulfate mit Säure so auf, wie sie S. 291 geschildert ist, so liegt ein Vorgang der Übersättigung von Wasser mit gelöstem Schwefel vor. Da, wie Landolt gezeigt hat, die Zeit bis zur Abscheidung der Schwefeltrübung eine ganz gesetzmässige ist, so sind Zufälligkeiten bei dem Vorgange ausgeschlossen. Man kann nur noch die Möglichkeit erwägen, dass es sich nicht um die Aufhebung eines Übersättigungszustandes handelt, sondern nur um eine Überschreitung des Sättigungspunktes. Doch spricht hiergegen der Umstand, dass man die eben trübe gewordene Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnen kann, ohne dass sie klar wird[2]). Es liegt also entweder in der That eine starke Übersättigung vor, oder der Schwefel verwandelt sich im Augenblicke seiner Abscheidung in Tröpfchenform alsbald in eine andere, in Wasser sehr schwer lösliche Modifikation.

Wegen dieser zweiten Möglichkeit suchte ich nach einem anderen Falle, der diesem Einwande nicht ausgesetzt war, doch ist es mir noch nicht gelungen, einen solchen zu finden. Ich experimentierte hauptsächlich mit Chloroform in der Gestalt, dass ich eine Lösung von Chloral mit Natronlauge versetzte, wobei sich in kurzer Zeit, wenn auch nicht augenblicklich, Chloroform bildet, das sich bei geeigneter Verdünnung der Gesamtflüssigkeit — etwa 10 bis 15 Liter für ein Mol — in Gestalt eines deutlichen Nebels ausscheidet. Der Vorgang erfolgt gleichmässig in der ganzen Flüssigkeit und erinnert lebhaft an die Thiosulfatreaktion.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 444. 1898.

[2]) Ich habe mich eigens hiervon überzeugt; die 50fache Verdünnung der Flüssigkeit, die so verdünnt gewählt war, dass sie erst nach einigen Minuten Schwefel abschied, konnte keine Klärung bewirken.

Bei den Versuchen erwies es sich als unbedingt notwendig, die Verdampfung des Chloroforms zu verhindern, welche unter diesen Umständen sehr beträchtlich ist und grobe Fehler veranlassen kann. Deshalb wurden die Lösungen in dem Apparate Fig. 129 vermischt, der aus einem Trichter und einer Kugel mit Hahn bestand, die beide durch eine weite Kapillare verbunden waren. Vor dem Versuche wird das Ganze mit Quecksilber gefüllt[1]); durch das Ablassen des Metalls können dann die Lösungen aus dem Trichter in die Kugel gesogen werden, ohne dass eine Luftblase mitkommt.

Fig. 129.

Wird einerseits die Zersetzung des Chlorals in so konzentrierter Lösung vorgenommen, dass sich etwas Chloroform ausscheidet, und dieses durch Wasserzusatz in Lösung gebracht, so erfährt man die Grenze der Löslichkeit für Chloroform. Nimmt man andererseits von vornherein immer grössere Wassermengen, bis eben keine Trübung mehr eintritt, so erfährt man die Löslichkeit des Chloroforms bis zur metastabilen Grenze. Hat das metastabile Gebiet also eine messbare Breite, so müssen die beiden Verdünnungen verschieden sein.

Der Versuch ergab, dass 20 ccm $^1/_{10}$-normaler Lösung von Chloral mit 10 ccm normaler Kalilösung bei 18° auf ein Gesamtvolum von 33·5 ccm gebracht werden müssen, um keine Ausscheidung von Chloroform zu geben. Wurde aber eine solche vorher durch Weglassung eines Teils Wassers hervorgerufen, so wurde durch Wasserzusatz bis zu einem Gesamtvolum von 33·6 ccm bis 33·7 ccm wieder vollständige Lösung bewirkt. Wenn also hier eine Übersättigung möglich ist, so ist deren Betrag ausserordentlich klein, denn der beobachtete Unterschied ist von den Versuchsfehlern nicht sicher zu trennen.

116. **Zwei flüssige Phasen ohne Dampf.** Es ist schon erwähnt worden, dass beim Fortlassen der Dampfphase das Gebilde aus zwei flüssigen Phasen eine Freiheit mehr gewinnt; das Gleichgewicht hat

[1]) Das Quecksilber befand sich in einer Gummibirne, wie sie für photographische Verschlüsse benutzt werden, die durch einen Gummischlauch mit der Kugel verbunden war. Hierdurch hat man sehr bequeme Arbeit, und das lästige Verspritzen von Quecksilber wird ganz vermieden. Die Einrichtung ist mannigfacher Anwendungen fähig.

zwei Freiheiten, und bei bestimmter Temperatur kann durch Änderung des Druckes eine Verschiebung der Mischungsverhältnisse bewirkt werden, und umgekehrt.

Der Sinn dieser Änderungen wird durch die wiederholt benutzte Regel bestimmt, dass sie sich dem ausgeübten Zwang widersetzen. So wird durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck die gegenseitige Änderung der Konzentration stattfinden, welche mit Wärmeverbrauch verbunden ist, und bei konstanter Temperatur wird eine Vermehrung des Druckes das Gleichgewicht in solchem Sinne verschieben, dass dadurch das gesamte Volum vermindert wird.

Man muss sich bei der Anwendung dieser Regel vor dem Irrtum hüten, als handele es sich um die Änderungen bei der Herstellung des Gemisches aus den reinen Bestandteilen. Es handelt sich um die Wärme- und Volumänderungen bei den wirklich eintretenden Änderungen des Gleichgewichts. Dies ist einerseits die Wärme, welche bei der Übertragung einer solchen Menge des einen Bestandteils aus der einen Lösung in die andere frei wird, dass dadurch die verlangte Änderung der Konzentration bewirkt wird, andererseits die entsprechende Volumänderung. Man kann daher die Grössen auch als die Unterschiede zwischen den Vorgängen bei der Konzentrationsvermehrung der einen und der entsprechenden Konzentrationsverminderung der anderen Lösung auffassen.

Über diese Grössen ist thatsächlich so gut wie nichts bekannt, als dass sie jedenfalls sehr klein sind und beim kritischen Punkt verschwinden.

Experimentell ist die Frage von Alexejew gestreift worden; er hat keinen Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit nachweisen können. Dagegen hat Kowalski[1]) einen solchen beobachtet; allerdings nicht bei binären Gemischen. Eine Lösung aus 9·5 Isobutylalkohol und 90·5 Wasser, die bei 18° klar wird, konnte durch Drucke bis 1000 Atm. bei 15° nicht klar gemacht werden, ebensowenig Gemische von 10 Äther und 90 Wasser, oder 4 Anilin und 96 Wasser.

Dagegen gelang der Versuch mit einem Gemisch aus Äthylalkohol, Isobutylalkohol und etwas Cyanin in solchem Verhältnis, dass die Flüssigkeit bei 22·7° klar wurde. Durch Zusammendrücken bei 19·5° auf 880 bis 900 Atm. konnte der Meniskus vollständig zum Verschwinden gebracht werden.

Bei 19° konnte an derselben Flüssigkeit auch mit Drucken über 1000 Atm. kein Verschwinden des Meniskus erzielt werden. Kowalski

[1]) Compt. rend. **119**, 512. 1894.

vermutet daher, dass es eine Temperatur unterhalb der Mischungstemperatur gebe, bei welcher Mischung durch Druck unmöglich wird.

Ebenso ist ein Einfluss des Druckes bei Äther und Wasser von Klobbie[1]) nachgewiesen, aber nicht gemessen worden.

117. **Mehr und weniger als zwei flüssige Phasen.** Ähnlich, wie bei einem einheitlichen Stoffe kein Fall bekannt war, wo zwei flüssige Phasen, die nicht miteinander mischbar waren, vorkamen, so kennen wir noch keinen Fall eines binären Gemisches, in welchem mehr als zwei flüssige Phasen auftreten[2]). Wenn es auch möglich wäre, allgemeine Regeln für das Verhalten solcher Gebilde aufzustellen, so soll doch davon abgesehen werden, bis entsprechende Beobachtungen zur Entwicklung der Theorie Veranlassung geben.

Dadurch scheiden die Fälle www, wwwd, wwww und ewww (vgl. S. 479) aus der Betrachtung aus.

Was schliesslich den Fall anlangt, dass nur eine flüssige Phase vorhanden ist, so mag die Bemerkung genügen, dass alle die S. 596 u. ff. geschilderten Gleichgewichte beim Fortlassen der Dampfphase eine Freiheit mehr erlangen. Sie werden alsdann vom Druck abhängig, aber wegen der im allgemeinen nur geringen Volumänderungen bei den Vorgängen in homogener Lösung ist dieser Einfluss nur sehr gering. Experimentelle Untersuchungen über seinen Betrag, der theoretisch leicht zu berechnen ist, sind nicht bekannt.

Gleichgewichte fester Stoffe mit Flüssigkeiten.

118. **Lösung fester Stoffe.** Als feste Stoffe haben wir für unsere Untersuchungen solche definiert, welche in Berührung mit anderen Phasen von unveränderter Zusammensetzung bleiben. Dadurch würden wir aus den eben behandelten Fällen des Gleichgewichts die hier auftretenden erhalten, wenn wir untersuchten, was aus jenen Gesetzen wird, wenn man die Konzentration der einen flüssigen Phase unveränderlich setzt. Wenn indessen auch ein solches Verfahren für die formale Behandlung der Sache vollkommen angemessen wäre, so werden wir es doch zweckmässiger finden, die Gesetze unabhängig von jenen zu entwickeln. Durch die erhebliche Vereinfachung, welche jene Be-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 24, 617. 1898.

[2]) Es scheint sich hier um eine allgemeine Regel zu handeln, der zufolge bei n Bestandteilen die Zahl der flüssigen Phasen nicht über n hinausgeht. Demgemäss wäre die höchste Zahl koëxistenter gasförmiger Phasen Eins, flüssiger n und fester n + 2. Bei Gelegenheit der Gleichgewichte höherer Ordnung wird hierauf zurückzukommen sein.

dingung einführt, treten so oft Konstanten an der Stelle von Funktionen in die Beziehungen, dass man für zahlreiche Fälle, in denen die allgemeineren Verhältnisse keine einfachen Gesetze ergaben, hier solche finden und aussprechen kann.

Die erste Frage, die wir zu stellen haben, ist: welche Vorgänge finden statt, wenn man einen festen Körper in Berührung mit einer Flüssigkeit bringt? Die Antwort ist zweifach: erstens finden an der Grenzfläche zwischen beiden Änderungen der Oberflächenenergie statt, und zweitens löst sich der feste Körper in der Flüssigkeit auf.

Was den ersten Punkt anlangt, so haben wir zwei verschiedene Erscheinungen zu beobachten: es findet Benetzung statt oder keine. Im ersteren Falle werden wir schliessen, dass durch die Ausbreitung der Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers unter gleichzeitiger Bildung einer (im Grenzfalle gleich grossen) Flüssigkeitsoberfläche Energie frei wird, d. h. dass die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Flüssigkeit / fester Körper die an der freien Flüssigkeitsoberfläche übertrifft. Im zweiten Falle findet das Umgekehrte statt.

Der erste Fall ist bei weitem der häufigere. Die hierdurch bedingten Energieänderungen sind bei festen Körpern von sichtbarer Grösse zu klein, um für die gewöhnlichen Verhältnisse in Betracht zu kommen. Doch sind immerhin Thatsachen bekannt, welche ihre Mitwirkung experimentell zu erweisen gestatten. Zunächst werden wir indessen von ihnen absehen, und unter festen Phasen uns immer feste Körper von genügender Grösse ($>$ 0·01 mm) vorstellen.

Was die Frage der Löslichkeit anlangt, so wird man am besten jeden Stoff in jeder Flüssigkeit als löslich ansehen, somit auch jeden festen. Jede Erweiterung unserer Hilfsmittel der Messung geringer Stoffmengen lässt uns in die Tabelle der löslichen Stoffe bis dahin als unlöslich angesehene aufnehmen, so dass das Vorhandensein einer absoluten Grenze überaus unwahrscheinlich wird.

Schliesslich ist noch zu betonen, dass unter festen Stoffen nur krystallisierte zu verstehen sind. Amorphe Stoffe sind als Flüssigkeiten anzusehen, die eine sehr grosse innere Reibung besitzen. Es folgt nicht daraus, dass amorphen Stoffen nicht eine bestimmte Löslichkeit gegenüber flüssigen Lösungsmitteln zukommen könne; besitzen doch unzweifelhafte Flüssigkeiten eine solche. Aber wir werden für amorphe Stoffe auch umgekehrt allgemein Lösefähigkeit für andere Stoffe, wie sie den Flüssigkeiten zukommt, zu erwarten haben. Daraus ergiebt sich die bekannte grosse Schwierigkeit, solche Stoffe rein darzustellen, da die gewöhnlichen Mittel dazu, Krystallisation [illegible] ung,

versagen. Erstere ist durch die Definition ausgeschlossen, letztere fehlt meist bei Stoffen, die unter gewöhnlichen Umständen amorph erscheinen. Die natürlich vorkommenden oder künstlich hergestellten amorphen Stoffe sind daher meist Gemenge oder Lösungen verschiedener Bestandteile, und der sicherste Weg, derartige Stoffe rein herzustellen, ist, sie unter Umständen entstehen lassen, wo der Zutritt fremder Stoffe überhaupt ausgeschlossen ist.

119. **Begrenzte Löslichkeit.** In Berührung mit einer Flüssigkeit geht ein fester Stoff also allgemein in Lösung, bis ein Gleichgewicht sich hergestellt hat. Da wir über vier Freiheiten verfügen, so sind bei zwei Phasen noch zwei Freiheiten übrig, und das Gleichgewicht ändert sich im allgemeinen mit Druck und Temperatur. Wir können durch die Einführung der dritten Phase Dampf noch über eine Veränderliche verfügen, und erhalten dann ein univariantes Gebilde, in welchem zu jeder Temperatur eine bestimmte Löslichkeit, d. h. Konzentration des festen Bestandteils in der flüssigen Phase gehört.

Die meisten Löslichkeitsbestimmungen sind indessen nicht unter dieser Bedingung ausgeführt worden, sondern unter der des constanten Atmosphärendruckes. Für die quantitativen Ergebnisse hat dies ebensowenig einen messbaren Einfluss, wie etwa die Veränderlichkeit des Barometerstandes auf die gewöhnlichen Schmelzpunktbestimmungen. Denn die Veränderlichkeit der Löslichkeit mit dem Drucke ist überaus gering, so dass es schwierig genug gewesen ist, sie überhaupt nachzuweisen (I, 1044). Deshalb sind wir vom experimentellen Standpunkte aus berechtigt, die unter diesen Umständen bestimmten Löslichkeiten an Stelle der dem dreiphasigen Gebilde zukommenden zu benutzen.

Die allgemeinen Verhältnisse dieses Gleichgewichtes sind bereits an früherer Stelle dargelegt worden (I, 1035), so dass hierauf verwiesen werden kann. Es sei nur wiederholt, dass in den meisten Fällen die gelöste Menge mit steigender Temperatur wächst. Doch sind Ausnahmen nicht selten. Sie hängen wie gleichfalls erörtert worden ist, mit dem Zeichen der Lösungswärme zusammen, indem Wärmeaufnahme bei der Lösung eine Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur bedingt, und umgekehrt.

Der Lösungsvorgang hat die grösste Ähnlichkeit mit der Verdampfung; der leere Raum in dem letzteren Falle wird durch das reine Lösungsmittel dargestellt, und an Stelle des Dampfdruckes tritt der osmotische. Spricht man das Dampfdruckgesetz nicht unter Bezugnahme auf den Druck, sondern auf die Konzentration aus (S. 351), so ist sogar eine unmittelbare Übertragung möglich. Die Ähnlichkeit ist natürlich,

denn es handelt sich in beiden Fällen um ein univariantes Gebilde, in welchem demnach eine eindeutige Temperatur-Konzentrationsfunktion besteht. Der Gegensatz bezüglich der Umwandlungswärme, die ja beim Übergang von Flüssigkeit zu Dampf immer positiv (im thermodynamischen Sinne) ist, während sie bei Lösungen beide Zeichen haben kann, ist so aufzufassen, dass zwar bei der Verflüssigung des festen Stoffes immer Wärme aufgenommen wird, dass aber die Vermischung der Flüssigkeiten positive wie negative Wärmetönungen bewirken kann, was dann unter Umständen auch zu negativen Werten für den Gesamtvorgang führt. Unter solchen Umständen wird man berechtigt sein, in solchen Fällen auf erhebliche Wechselwirkung zwischen den beteiligten Stoffen zu schliessen [1]).

Die festen Stoffe zeigen immer eine begrenzte Löslichkeit, d. h. es giebt keinen Fall, wo eine bestimmte Menge einer Flüssigkeit beliebige Mengen eines festen Stoffes unterhalb seiner Schmelztemperatur in den flüssigen Zustand überführen kann. Je mehr man sich der Schmelztemperatur nähert, um so mehr löst sich im allgemeinen der feste Stoff auf; die unbegrenzte Mischbarkeit tritt aber gegebenen Falls erst beim Schmelzpunkt selbst ein, d. h. kann nur der flüssigen Form zukommen. Dieses Verhalten ist eine Folge der Gesetze, welche für die Erniedrigung des Schmelzpunktes fester Stoffe durch fremde Zusätze gelten (I, 741), die ihrerseits in der Voraussetzung begründet sind, dass sich die Zusammensetung der festen Phase nicht mit der begleitenden flüssigen oder gasförmigen ändert.

Der Betrag der begrenzten Löslichkeit ist im allgemeinen sehr verschieden. Zahllose Stoffe lösen sich in bestimmten Flüssigkeiten, wie Wasser nur in geringer Menge. Andererseits giebt es grosse Stoffgruppen, wie die organischen Verbindungen, die fast alle in einander löslich sind. Wovon diese Verschiedenheiten abhängen, ist nur zu einem geringen Teile bekannt. Betrachtet man die Frage im Lichte der Erörterungen über die begrenzte Löslichkeit der Flüssigkeiten in einander (S. 690), so wird man das Vorhandensein von geradlinigen oder nach unten konvexen Teildruckkurven ohne Maximalwerte für eine wesentliche Be-

[1]) Die Verhältnisse sind umgekehrt wie bei flüssigen Lösungen von Gasen, wo durch die Verflüssigung des Gases beim Lösungsvorgang eine Wärmeentwicklung gegeben ist, welche, soweit bekannt, etwaige positive Vermischungswärmen stets übertrifft, so dass die gesammte Wärmeentwicklung negativ zu sein pflegt. Darum nimmt die Löslichkeit auch immer mit steigender Temperatur ab. Der von Bohr (Wied. Ann. 44, 340. 1891) angegebene Fall, dass sich beim Wasserstoff eine Ausnahme bei 60° zeige, erscheint noch etwas unsicher.

dingung ansehen. Erstere treten aber am ehesten bei Stoffen auf, die einander möglichst ähnlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Funktion sind. Auch ist es eine alte Erfahrungsregel, dass sich ähnliche Stoffe am reichlichsten in einander lösen.

Im zweiten Falle der nach unten konvexen Teildruckkurve haben wir es mit der Erscheinung zu thun, dass die wirksame Menge der Flüssigkeit kleiner ist, als ihrem Molenbruch entspricht. Man ist gewohnt, diesen Fall als den Ausdruck einer chemischen Verwandtschaft zwischen den Bestandteilen aufzufassen. Auch das Vorhandensein einer solchen Beziehung wird die Löslichkeit erhöhen.

Unmittelbar an diese Art des Einflusses schliesst sich die, wo der aufgelöste Stoff selbst eine Änderung durch Verbindung mit dem Lösungsmittel oder allgemein durch dessen Einfluss erleidet. Dann wird der umgewandelte Anteil dem Gleichgewicht mit dem festen Stoffe entzogen, und es müssen sich neue Stoffmengen auflösen, damit sich dieses wieder herstellt. Diese Art des Einflusses ist bereits zu Beginn des Jahrhunderts von Berthollet eingesehen worden; in eine der Berechnung zugängliche Gestalt hat sie W. Nernst[1]) gebracht. So ist beispielsweise die Löslichkeit des Jods als J_2 in reinem Wasser sehr gering; wird aber Jodkalium, oder allgemein ein Stoff zugesetzt der Jodionen liefern kann, so bildet sich das neue Ion J_3', welcher seinerseits teilweise in J_2 und das Ion J' gespalten ist, und erst, wenn die Konzentration des ersteren den Betrag erreicht, der der Löslichkeit des Jods in reinem Wasser entspricht, so kann Gleichgewicht eintreten[2]).

Ein anderer Umstand, welcher auf die Löslichkeit einen grossen Einfluss hat, ist die Lage des Schmelzpunktes. Man wird allgemein jeder Flüssigkeit in Bezug auf jede andere ein bestimmtes, wenn auch oft kleines Mass an Löslichkeit zuschreiben dürfen. Dasselbe gilt für eine Flüssigkeit bei ihrer Erstarrungstemperatur. Ist etwas von einer zweiten Flüssigkeit aufgelöst, so kann man die Temperatur entsprechend erniedrigen, bis sich der feste Stoff ausscheidet. Bei dieser Temperatur ist also eine an dem betrachteten Teile sehr reiche Lösung mit der festen Form im Gleichgewicht, d. h. die Lösung ist in Bezug auf ihn gesättigt. Von dieser Seite aus könnte man also sagen, dass in der Nähe seines Schmelzpunktes jeder feste Stoff in jeder Flüssigkeit sehr löslich sei. Doch tritt bei weiterem Zusatz der Flüssigkeit im allgemeinen Scheidung in zwei flüssige Phasen ein, von denen die zweite ent-

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 4, 372. 1889.

[2]) Die genaue Schilderung dieses Falles und ähnlicher wird an späterer Stelle erfolgen.

sprechend wenig des festen Stoffes gelöst enthält, und die gleichfalls mit der festen Form im Gleichgewicht ist. Es ist also zwischen diesen beiden Lösungen kein stetiger Übergang vorhanden. Der Begriff der reichlichen Löslichkeit wird gewohnheitsmässig nur auf stetige Fälle angewendet, so dass in solchem engeren Sinne allerdings nicht von einer allgemeinen reichlichen Löslichkeit eines festen Stoffes zunächst seinem Schmelzpunkt in jeder Flüssigkeit gesprochen werden darf.

120. **Das Lösungsgleichgewicht.** Die Untersuchungen über die Frage, ob es sich bei der Herstellung einer Lösung um ein wirkliches Gleichgewicht handelt, das von den relativen und absoluten Mengen der Phasen unabhängig ist, sind an einer früheren Stelle dieses Lehrbuches (I, 650) bereits mitgeteilt, und es hatte sich dort ergeben, dass sowohl die Seite, von der man sich dem Gleichgewicht nähert, wie auch die Mengenverhältnisse (so lange nur beide Phasen zugegen sind) ohne Einfluss sich erwiesen haben. Nur vorübergehend wurde diese Erkenntniss dadurch getrübt, dass man aus der kinetischen Hypothese einen Einfluss der relativen Menge ableiten zu müssen glaubte. Es ist weder damals noch in der Folge ein experimenteller Nachweis für solche Abhängigkeit erbracht worden, so dass später die Notwendigkeit eintrat, durch ad hoc erfundene Hilfshypothesen, bez. durch Wendungen, die auf eine Darstellung im Sinne der Hypothese ganz verzichteten, zwischen den Thatsachen und der Hypothese einen notdürftigen Frieden herzustellen.

121. **Übersättigung.** Wenn man die Gegenwart der festen Phase ausschliesst, so kann eine Lösung bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck zwischen Null und einem Grenzwerte jeden beliebigen Gehalt haben. Die Berührung mit dem festen Stoffe bewirkt dann je nach dem vorhandenen Gehalte entweder Ausscheidung oder Auflösung. Tritt letztere ein, so nennt man die Lösung in Bezug auf den festen Stoff ungesättigt, im anderen Falle übersättigt.

Die Übersättigung von Lösungen in Bezug auf einen festen Stoff gehört zu den meistuntersuchten Überschreitungserscheinungen. Trotz der sehr zahlreichen Arbeiten über den Gegenstand hat es doch bisher an einer zusammenhängenden Darstellung der hier auftretenden Verhältnisse gefehlt, ja die sachgemässe Auffassung selbst ist noch auffallend wenig verbreitet. Man bezeichnet fast immer diese Erscheinungen als solche des labilen Gleichgewichts, und übersieht dabei, dass sie den Charakter der Labilität, d. h. endlicher Zustandsänderung bei unbegrenzt kleinen Einflüssen, gar nicht zeigen. Man kann eine übersättigte wie eine überkaltete Flüssigkeit den mannigfaltigsten Einflüssen aussetzen,

ohne dass sie ihren Zustand plötzlich ändert; nur die Gegenwart einer sehr kleinen Menge der festen Phase bewirkt eine plötzliche Änderung durch die Ausscheidung einer endlichen Menge des festen Stoffes.

Diese Menge kann sehr klein sein. Es hat deshalb anfänglich grosse Schwierigkeiten gekostet, nachzuweisen, dass wirklich endliche Mengen des fraglichen festen Stoffes die Ursache vieler scheinbar freiwilliger Krystallisationen waren. Dieser Nachweis hat sich erbringen lassen, und damit ist eine der Ursachen festgestellt worden.

Daneben giebt es aber auch Fälle, wo trotz des Ausschlusses von „Krystallkeimen“ Krystallisation eintritt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Übersättigung eine hohe ist. Wir werden daher ebenso wie bei der Überkaltung Veranlassung haben, ein metastabiles (S. 349) Gebiet geringer Übersättigung von einem labilen Gebiete zu unterscheiden, welches bei grösserer Übersättigung beginnt. Im ersten tritt freiwillige Krystallisation nicht ein, im zweiten kann sie eintreten. Die Grenze dieses Gebietes scheint ausser von dem Grade der Übersättigung noch in hohem Masse von der Beschaffenheit fremder Stoffe, die mit der Lösung in Berührung sind, abzuhängen.

122. **Grundlegung durch J. T. Lowitz.** Als Entdecker der Übersättigungserscheinungen ist Johann Tobias Lowitz anzusehen, der gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als Hofapotheker und Akademiker in Petersburg thätig war, und eine Anzahl wesentlicher Entdeckungen über Krystallisationserscheinungen gemacht hat. So hat er zuerst das wasserhaltige Kochsalz, $NaCl + 2H^2O$ und sein merkwürdiges Verhalten beschrieben; ferner verdanken wir ihm Beobachtungen über die Überkaltungserscheinungen an reiner Essigsäure, die er als einer der ersten in Händen gehabt hat, und deren noch jetzt gebräuchlicher Name Eisessig von ihm herrührt. Die hier in Betracht kommende Mitteilung findet sich in Crells chemischen Annalen von 1785[1]) unter dem Titel: Bemerkungen über das Krystallisiren der Salze und Anzeige eines sicheren Mittels, regelmässige Krystallen zu erhalten, und ich lasse sie wörtlich folgen.

„1. Die Krystallisirung der Salze ist gewiss eine der merkwürdigsten und nützlichsten Operationen der Chemie. Sie dient nicht nur zur vollkommensten Reinigung der Salze, sondern auch, die mannigfaltige und eigentümliche Bildung ihrer Krystalle kennen zu lernen.

2. Es ist bekannt, dass sich nicht alle Salze mit gleicher Leichtigkeit zu regelmässigen Krystallen darstellen lassen; indem sie nach ihrer

[1]) Crells chemische Annalen, 1795. 1, 3.

verschiedenen Natur, z. B. der grösseren oder geringeren Auflösbarkeit, Zerfliessbarkeit, der Menge des Krystallisationswassers auch verschiedene Behandlungsarten erfordern.

3. Besonders bei kleinen Salzportionen hält es öfters schwer, alle zu einer regelmässigen Krystallisation erforderlichen Umstände genau zu vereinigen; daher man sichs nicht selten muss gefallen lassen, mit einem und demselben Salze die Operation zu wiederholen, ehe der Zweck erreicht wird.

4. Ich habe gefunden, dass sich bei allen denen Salzen, die sich häufiger in warmem als kaltem Wasser auflösen, ein Umstand ereignet, auf den man bisher keine Rücksicht genommen zu haben scheint, und der gleichwohl die Hauptsache der mit ihrer Krystallisation verbundenen Schwierigkeit ist.

5. Vom Wasser ist es durch Fahrenheit längst bekannt, dass sich solches, bei vollkommener Ruhe und in geschlossenen Gefässen, ohne zu gefrieren, weit über seinen Frostpunkt erkälten lässt. Das nämliche findet auch bei den Auflösungen der eben erwähnten Salzarten statt.

6. Man weiss, dass das Wasser bei einer gewissen Temperatur pünktlich nur eine bestimmte Menge Salz auflöst. Man sollte daher erwarten, dass sich bei der geringsten Verminderung derjenigen Temperatur, mittelst welcher die Auflösung geschah, sogleich eine verhältnismässige Menge Salz wieder absondern müsste: dies geschieht aber nicht; ich habe vielmehr gefunden, dass man eine solche gesättigte Auflösung nicht nur einer geringeren Temperatur aussetzen, sondern ihr überdem durch Abdampfen noch etwas Wasser entziehen kann, und es wird sich dennoch keine Ausscheidung von Salzteilen ereignen. Folglich lässt sich das Wasser, wenn nicht unmittelbar, doch mittelbar mit einem Salze übersättigen.

7. Diese bei allen durch Abkühlung krystallisirenden Auflösungen stattfindende mittelbare Übersättigung oder Überkältung ist nicht bei allen Salzarten gleich stark, sondern sie scheint von dem verschiedenen Grade ihrer Auflösbarkeit abzuhängen, so dass sie bei den leicht auflöslichsten immer am stärksten ist. Ich werde jetzt zeigen, inwiefern dieses Überkältungsvermögen einer regelmässigen Krystallisation hinderlich sei.

8. Um von einem Salze wohlgebildete Krystallen zu erhalten, wird erstens vollkommene Ruhe der Auflösung erfordert, und die Krystallisation so langsam, wie möglich erfolgen. derer Salze nun, welche einer grossen Überkältung fä lisiren nicht eher, bevor sie nicht völlig abgekühlt

Übersättigungszustand übergegangen sind; fängt aber jetzt die Krystallisation an, so erfolgt sie allezeit mit Ungestüm. In der Flüssigkeit entsteht eine heftige innerliche Bewegung. Die gerade zu dieser Zeit höchst notwendige Ruhe wird gänzlich verscheucht, und die kleineren Krystallen werden auf und nieder und nach allen Seiten herumgeschleudert; so dass man nach beendigter Krystallisation statt regelmässiger Krystallen, bloss einen verwirrten unförmlichen Salzklumpen erhält. Bei vielen Salzen geschieht es auch, dass ihre Auflösungen, nachdem sie schon längstens völlig erkaltet sind, plötzlich durch ihr ganzes Volumen zu einer gleichförmigen strahligen Salzmasse gerinnen.

9. Hieraus ist leicht zu ersehen, dass es bei dergleichen Salzen, um regelmässige Krystallen zu erlangen, hauptsächlich auf ein Mittel ankomme, wodurch die Überkältung der Auflösung abgehalten werde, damit sie gleich von Anfang der allmähligen Abkühlung zu krystallisiren anfange. Es gelang mir, indem ich über diesen Gegenstand nachdachte, und auf alle beim Krystallisiren sich zutragenden Erscheinungen aufmerksam war, hierzu einen höchst einfachen, meinem Wunsche völlig entsprechenden Kunstgriff zu entdecken.

10. Bei denen Salzauflösungen, die während ihrer Abkühlung fast in einem Augenblicke durchaus erstarren, war es mir auffallend, dass diese totale Gerinnung allezeit blos aus demjenigen Punkte nach allen Seiten strahlenförmig durch die ganze Flüssigkeit sich verbreitet, wo sich der erste Anfang einer Trennung der Salzteile von der Flüssigkeit ereignet. Es kam mir hierbei gleichsam vor, als wenn sich die sämtlichen, in der Salzlösung befindlichen Salzteilchen um den Vorrang der ersten Trennung vom Wasser stritten, und dass dasjenige Salzteilchen, welchem solches zuerst gelingt, gleich einem Heerführer den übrigen das Signal zum Nachfolgen gebe.

11. Indem ich die Sache aus diesem Gesichtspunkte betrachtete, fiel mir bei, dass vielleicht durch blosses Einwerfen eines Salzkrystalls in eine gänzlich abgekühlte und der Krystallisation hartnäckig widerstehende Auflösung eine ähnliche Anreizung zur Krystallisation erfolgen möchte, und siehe da, der Erfolg entsprach völlig meiner Erwartung. Warf ich Salzkrystalle in schon völlig erkaltete Auflösungen, so erfolgte die Krystallisation sogleich schnell und unregelmässig; that ich dies aber, so lange die Auflösung noch warm war, so erfolgte sie zu meinem Vergnügen nur langsam und ich erhielt jederzeit die schönsten und regelmässigsten Krystallen. Erfreut hierüber ersah ich in der Anwendung nicht nur bei meinen häufigen Versuchen im kleinen, sondern auch im grossen, den herrlichsten Nutzen und die erwünschteste Erleichterung,

12. Ich muss erinnern, dass dieser Handgriff nur bei leicht auflöslichen Salzen, deren Anzahl aber auch bei weitem die grösste zu sein scheint, von Nutzen sei. Bei Salzen hingegen, die sich in kaltem und warmem Wasser, wie z. B. das Kochsalz in gleicher Menge auflösen, findet er gar keine Anwendung, weil bei diesen Salzen keine Überkältung stattfindet.

13. Es gelang mir, durch dieses Mittel selbst solche Salze zu regelmässigen Krystallen herzustellen, welche man bisher nur in Gestalt unförmlicher Salzmassen zu erhalten wusste, z. B. kaustisches Mineralkali, salzsauren Braunstein, Vitriolsäure u. dergl. mehr.

14. Hat man von einem zu krystallisirenden aufgelösten Salze nichts in trockener Gestalt bei der Hand, so darf man nur geschwinde eine kleine Portion der Auflösung gänzlich eintrocknen, und hiervon der sämtlichen Auflösung, wenn sie bis zum Krystallisationspunkte eingedampft ist, während der Abkühlung etwas zusetzen.

15. Man hat genau aufzumerken, ob sich in der warmen Solution die eingeworfene Salzportion anfänglich nicht gänzlich wieder auflöst; geschieht dieses, so muss aufs neue etwas zugesetzt werden, und dies so oft, bis sich der letzte Anteil nicht mehr auflöst.

16. Bei Salzen, die am schönsten während einer gelinde fortzusetzenden Abdampfung krystallisiren, wie die salzsaure Schwererde, ist dieser Handgriff gleich unter der Evaporation zu beobachten.

17. In einigen Fällen ist es gut, einen Salzkrystall an einem feinen Faden oder Haare schwebend in die Auflösung hineinzuhängen.

18. Durch fernere Versuche fand ich, dass die Auflösungen nur ganz allein durch den Zusatz desselben Salzes, welches die Auflösung enthält, keineswegs aber durch ein fremdes zur Krystallisation angereizt werden. Ja ich sah, dass ungleichartige Salze in diesem Falle vielmehr abstossende Kräfte auf einander bezeigen. Übrigens ist es einerlei, ob man das gleichartige Salz krystallinisch oder pulverförmig zusetzt.

19. Am auffallendsten lassen sich diese schönen Phänomene beim Eisessig zeigen, welcher einen sehr hohen Grad von Überkältung annimmt. Man mag dem über seinen Krystallisationspunkt erkälteten Eisessig ein Salz zusetzen, welches man will, ja selbst Krystallen der Weinstein- oder Zuckersäure, so wird dennoch keine Krystallisation erfolgen; in demselben Augenblicke aber, da man ihn mit einem kleinen Teilchen festen Eisessig in Berührung bringt, erstarrt er, selbst des Sommers bei kühler Witterung, durchaus zu einem festen krystallinischen Körper.

20. Die Entdeckung dieser anziehenden Kraft zwischen den gleich*artigen*, und der zurückstossenden zwischen den ungleichartigen Salzen

leitete mich auf ein artiges chemisches Kunststück: nämlich in einer Auflösung, die zwei verschiedene Salze enthält, dasjenige derselben, welches man verlangt, ganz allein zum Anschiessen zu bringen. Es kommt hierbei aber, wenn der Versuch nicht fehlschlagen soll, nicht nur auf das Verhältniss der zusammen aufzulösenden Salze gegen einander an, sondern auch auf die Bestimmung der Temperatur, sowohl derjenigen zur Sättigung des Wassers mit den gemischten Salzen, wie auch der zur Krystallisirung; welches somit für eine jede besondere Salzmischung unumgänglich durch Versuche vorher ausfindig gemacht werden muss. Hier ein Beispiel zu einer Mischung von Salpeter und Glaubersalz.

Man setze die in einem Zuckerglase gemachte Mischung von zwei Teilen Salpeter, drei Teilen krystallisirtem Glaubersalz (beide pulverisirt) und fünf Teilen Wasser unter beständigem Mischen in ein anderes Gefäss mit Wasser, dessen Temperatur durch öfteres Zugiessen warmen Wassers beständig auf 95° nach Delisle (63° C.) gehalten wird, bis sich von den Salzen nicht nur nichts mehr auflöset, sondern die Mischung selbst jene Temperatur angenommen haben wird, und filtrirt sie jetzt sorgfältig, damit sich ja keine ungelösten Salzteile mit durchs Filtrum schleichen. Füllt man nun mit dieser Auflösung zwei zuzupfropfende Gläser ganz voll, und setzt solche, nachdem man zuvor in eines ein kleines Stückchen Salpeter, in das andere aber etwas Glaubersalz geworfen hat, bis an den Hals in Wasser mit Eis, so schiesst in wenigen Minuten in dem ersten Glase ganz allein Salpeter, im letzteren hingegen blosses Glaubersalz in beträchtlicher Menge zu schönen Krystallen an.

21. Obgleich dieser Versuch mehr zur Belustigung zu dienen scheint, so kann doch in manchen Fällen, wo es auf die Scheidung mehrerer in einer Auflösung befindlichen Salze ankommt, einiger Nutzen daraus fliessen, nur muss allezeit vorher erforscht werden, welches von den gemischten Salzen die Vorhand hat, um solches durch jenen Handgriff immer zuerst zu Krystallisation anzureizen.

22. Diese letzte Anwendung findet jedoch nur bei solchen Auflösungen statt, wo die gemischten Salze aufeinander selbst keine Wirkung haben; so würde es z. B. vergebens sein, Salmiak und Sublimat auf diese Art voneinander scheiden zu wollen. Auch dann ist dieses Mittel unanwendbar, wenn das eine der gemischten Salze vermöge einer besonders starken Anziehungskraft zum Wasser und das andere Salz sein erforderliches Krystallisationswasser nicht annehmen lässt, wie dieses z. B. bei einer *Mischung von* Bitter- und Glaubersalz der Fall ist."

Wie man aus diesen Darlegungen sieht, fasst Lowitz vollkommen sachgemäss die Übersättigung als eine allgemeine, nur bei verschiedenen Stoffen in verschiedenem Grade ausgebildete Erscheinung auf. Ein zweiter entscheidender Punkt ist der, dass die Übersättigung durch einen, wenn auch noch so kleinen Teil des fraglichen Salzes im festen Zustande sicher aufgehoben wird, dass aber fremde Salze und feste Körper überhaupt ohne solche Wirkung sind. Ebenso ist ihm die weitgehende Analogie zwischen überkalteten und übersättigten Flüssigkeiten geläufig.

Die spätere Forschung ist nur langsam über diesen beim ersten Anlauf erreichten Standpunkt hinausgekommen.

123. **Theoretische Versuche.** Lowitz hat keinerlei Hypothese oder Theorie der von ihm beobachteten Erscheinungen versucht, sondern sich mit der Feststellung des Thatbestandes, der Tragweite und praktischen Anwendung begnügt.

Eine erste Theorie der Überkaltungs- und Übersättigungszustände hat C. L. Berthollet auf Grund seiner mechanistisch-molekularen Vorstellungen gegeben[1]). Er schreibt die Erscheinungen einer Trägheit der kleinsten Teilchen zu, und nachdem er bemerkt hat, dass Überkaltung nicht nur beim Wasser, sondern auch beim Quecksilber, und nach Cavendish in sehr hohem Grade bei Salpetersäure zu beobachten ist, sagt er:

„Diese Art der Trägheit, welche auch allen Salzlösungen in der Nähe ihres Krystallisationspunktes zukommt, und welche entweder von einer Schwierigkeit in der Lagenänderung der Molekeln, oder einer Schwierigkeit im Übergange des Wärmestoffs aus einer Verbindung in die andere herrührt, falls sie nur durch eine sehr schwache Kraft bethätigt werden, macht sich bei sehr vielen Erscheinungen geltend, wenn die chemische Wirkung geringe Energie besitzt.“

Dieser mechanische Gesichtspunkt ist, der allgemeinen Denkweise in der ersten Hälfte unsers Jahrhunderts entsprechend, sehr lange in Geltung geblieben, und findet sich fast ausnahmslos bei den folgenden Forschern in mehr oder weniger entwickelter Form wieder.

124. **Ansichten und Versuche von Gay-Lussac.** Wie in vielen anderen Fällen, haben die französischen Autoren, die lange Zeit hindurch in der Naturwissenschaft den litterarischen Markt beherrscht und die Kurse festgestellt haben, als ersten Forscher in dem Gebiete nicht den thatsächlich ersten, sondern den ersten Franzosen, der sich damit

---

[1]) *Statique* chimique 1, 32. 1803.

befasste, bezeichnet. So ist Gay-Lussac zu seinen vielen wirklichen Verdiensten das ihm nicht zukommende zugeschrieben worden, der Entdecker der Übersättigungserscheinungen zu sein, da er nur den bereits bekannten Versuchen einige neue, in seiner Art genau und sorgfältig beschriebene zugefügt hat.

Gay-Lussac hat sich zuerst[1]) mit der Frage der Übersättigung in einer Arbeit beschäftigt, die sich auf den vermeintlichen Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit der Salze bezog, und in der er diesen Einfluss als (für die experimentellen Mittel jener Zeit) nicht vorhanden erwies. Er schloss eine in der Hitze gesättigte Lösung von Glaubersalz in ausgezogene Röhren ein, die er unter dem Sieden zuschmolz, und stellte fest, dass in keiner der Röhren nach dem Erkalten eine Krystallisation eintrat, obwohl er sie häufig bewegte. Beim Abbrechen der Spitze krystallisierte der Inhalt der meisten Röhren, doch beobachtete er auch einige Fälle, in denen dies nicht geschah. Dadurch war erwiesen, dass das Ausbleiben der Krystallisation nicht von der Verminderung des Druckes in den zugeschmolzenen Röhren herrührte. Solche Lösungen krystallisierten nach dem Einführen eines kleinen Krystalls von Glaubersalz, oder auch nach dem Umschütteln.

Wurde die warme gesättigte Auflösung in Barometerröhren gebracht, die bis auf einige Centimeter mit Quecksilber gefüllt waren, und diese über Quecksilber umgekehrt, so krystallisierte die Lösung beim Aufsteigen. Dies geschah aber nicht, wenn das Quecksilber in den Röhren ausgekocht gewesen war. In solchen Röhren konnte durch Zuleitung irgend eines Gases (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickoxyd) alsbald oder nach einigem Schütteln Krystallisation hervorgerufen werden.

Durch heftige Stösse beim plötzlichen Senken der Röhren in der Quecksilberwanne konnten einige so vorbereitete Röhren zum Krystallisieren gebracht werden, doch keineswegs alle. In den kleinen zugeschmolzenen Röhren mit übersättigter Lösung konnte niemals durch Erschütterungen Krystallisation bewirkt werden. Auch blieb die Lösung übersättigt, wenn die Röhren in einen Schraubstock gespannt und durch Anstreichen mit einem Bogen in tönende Schwingungen versetzt wurden.

Die Krystallisation bleibt gleichfalls aus, wenn man, statt die Lösung im leeren Raume erkalten zu lassen, sie einfach mit Terpentinöl überschichtet und an der Luft erkalten lässt. Das gleiche Mittel dient, [illegible] unter Null überkalten zu lassen. Bewegen bringt die Krys-

[1]) [illegible] 225. 1813 nach Mém. d'Arcueil, III. — Schweigg.

tallisation nicht sicher hervor, ebensowenig das Durchleiten eines elektrischen Stromes und die entsprechende Gasentwicklung. Eingeführte Krystalle, Stäbe aus Glas oder Eisen, sowie überhaupt fremde Körper bewirken dagegen in solchen Lösungen gleichfalls Krystallisation.

Vermehrung des Druckes um zwei Atmosphären ist ohne Wirkung.

Gay-Lussac hielt es für möglich, dass die Luft dadurch wirkt, dass sie sich in der Glaubersalzlösung auflöst und das Salz verdrängt, wie ein Salz das andere aus der Lösung verdrängen kann. Indessen ergab sich die Löslichkeit der Luft in der Salzlösung so gering, dass diese Annahme sehr unwahrscheinlich wurde. Gay-Lussac bemerkt dazu, dass immerhin die Vermutung nicht ganz zu verwerfen sei. Denn wenn nur die kleinste Menge festen Salzes durch diesen Umstand ausgeschieden wird, so muss alsbald die ganze Menge erstarren, da dies die Wirkung vorhandener Krystalle ist.

Die Ursache der Erscheinung sucht er in der Natur des Glaubersalzes, und zwar in „der Gestalt oder der Anordnung seiner Molekeln, welche derart sein mögen, dass sie sich kräftig einer Zustandsänderung widersetzen". Indem er, wie vorher Lowitz, die Analogie dieser Erscheinungen mit dem Überkalten des Wassers unter seinen Gefrierpunkt hervorhebt und betont, dass auch bei anderen Salzen sich solche Übersättigungen beobachten lassen, bemerkt er: „Nimmt man an, dass die Gestalt der Molekeln die wesentliche Ursache der beschriebenen Erscheinungen ist, so ist es nicht minder schwierig zu begreifen, wie die Gegenwart der Luft dahin wirken kann, ihr Gleichgewicht zu stören, und die Verbindung hervorzurufen."

Von anderen Stoffen, die übersättigt bleiben können, nennt er Natriumphosphat, Soda, Alaun. Salpeter, Baryt und Strontian liessen sich dagegen nicht merklich übersättigen, ebensowenig Oxalsäure, Kochsalz, Salmiak, Bleinitrat und Kaliumsulfat.

So gut die eben beschriebenen Thatsachen beobachtet sind, so unfruchtbar sind Gay-Lussacs Spekulationen über deren mögliche Abhängigkeit von der unbekannten und unbestimmbaren „Gestalt der Molekeln".

125. **Bemerkungen von Schweigger.** Im Anschlusse an die Übersetzung von Gay-Lussacs erster Abhandlung in seiner Zeitschrift berichtet Schweigger[1]) über einige ältere, unveröffentlicht gebliebene Versuche, die er über den gleichen Gegenstand, übersättigte Glaubersalzlösung, angestellt hatte. Er citiert Äusserungen von Th. Thomson aus

---

[1]) *Schweigg. Journ.* 9, 79. 1813.

dessen System der Chemie (deutsche Ausgabe von Wolff 3, 1, S. 255), welcher eine ganz unhaltbare Theorie gegeben hat, die auf die Zurückhaltung der Wärme in dem geschlossenen und deren Entweichen aus dem offenen Gefäss, in dem die Lösung erkaltet, hinauskommt, und beschäftigt sich mit ihrer Widerlegung. Ferner giebt er an, dass es unnötig sei, das Gefäss mit der warmen Lösung fest zu verschliessen, um die Krystallisation zu verhindern; eine leichte Bedeckung mit Papier genügt bereits. Die Krystallisation wird durch hineinfallende feste Körper bewirkt, und Schweigger schreibt insbesondere solchen eine Wirksamkeit zu, welche die Feuchtigkeit anziehen. Vergeblich hat er versucht, ob der magnetische Zustand eines Eisendrahtes einen Einfluss übt: „eine unmagnetische Nadel wirkte in diesen Versuchen nicht anders, als eine magnetische, und der Nordpol nicht anders, als der Südpol".

Ein Messingdraht, der in die heisse Lösung gebracht worden war, und mit ihr erkaltete, brachte keine Krystallisation hervor, auch wenn er heftig bewegt wurde. Schweigger erklärt, dass die Hervorrufung der Krystallisation durch den Stoss ihm in keinem Falle einwurfsfrei nachgewiesen scheine.

Auch den Versuch, galvanische Zersetzung in der überkalteten Flüssigkeit hervorzurufen, hat er mit dem gleichen negativen Erfolge bezüglich der Krystallisation angestellt.

Sehr bemerkenswert ist der folgende Versuch. „Es kann zuweilen gelingen, den ersten krystallinischen Stern, der sich an einer Drahtspitze, mit welcher die Auflösung berührt wurde, angesetzt hat, zugleich mit dieser vollständig herauszuheben aus der Salzlauge, und dadurch die fortschreitende Krystallbildung aufzuhalten"[1]). Dieser Versuch beweist mit grösster Anschaulichkeit, dass die Krystallbildung an die Gegenwart des gleichartigen Krystalls gebunden ist. Freilich legt Schweigger kein besonderes Gewicht auf seine wichtige Beobachtung, sondern hebt ihre Wirkung völlig auf durch die Mitteilung, dass „nicht immer streng sich ein Krystall an den anderen reiht, sondern bisweilen in einiger Entfernung sprungweise (wie durch elektrische Verteilung hervorgerufen) ein krystallinischer Stern hervortritt, der sich anreihet an die früheren Gebilde[2]). Sollte sich diese Beobachtung auch an den

---

[1]) Ich habe diesen Versuch mit Natriumthiosulfat etwa im Jahre 1874 als Student angestellt, ohne von Schweiggers Mitteilung Kenntnis zu haben, und bin erst jetzt (Januar 1897) dahinter gekommen, dass die Erfindung desselben nicht, wie ich bisher angenommen hatte, mir gehört.

[2]) Schweigger hat sich hier wahrscheinlich durch den Umstand täuschen lassen, dass durch *die mit der Krystallisation* verbundene Erwärmung die Ober-

Wahrnehmungen anderer Physiker bestätigen, woran ich kaum zweifle, da weil ich die Erscheinung öfters so deutlich gewahr wurde, dass ich wohl schwerlich mich täuschen konnte, so möchte hier die krystall-elektrische Theorie eine neue Bestätigung finden".

In diesen letzten Worten ist das Rätsel gelöst, warum Schweigger die Wichtigkeit seiner Beobachtung nicht erkannt hatte: er wünschte eine vorgefasste Theorie zu bestätigen, und sah deshalb nur das deutlich, was für sie zu sprechen schien.

126. **Gay-Lussacs zweite Arbeit.** Bei Gelegenheit seiner grundlegenden Arbeit über die Löslichkeit der Salze ist Gay-Lussac auf die Frage der Übersättigung zurückgekommen [1]. Seine an dieser Stelle geäusserten Ansichten sind zum Teil weniger richtig, als die in der ersten Veröffentlichung. Sie haben aber eine sehr grosse Verbreitung gewonnen, und obwohl mehrere Irrtümer inzwischen wiederholt aufgedeckt und widerlegt worden sind, so haben sie sich doch mit grosser Zähigkeit erhalten und sind vielfach noch jetzt wirksam. Hierher gehört insbesondere seine Annahme, dass die Auslösung der Krystallisation in den übersättigten Lösungen ein wesentlich mechanischer Vorgang sei, und durch heftige Bewegung oder Kratzen und Reiben mit rauhen Gegenständen bewirkt würde. Es soll schon an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass Bewegen, Kratzen und Reiben wesentlich dann wirksam sind, wenn bereits sich kleine Kryställchen in der Flüssigkeit befinden, die dadurch zertrümmert werden, und die Zahl der Krystallisationspunkte entsprechend vermehren. Man kann sich leicht unter dem Mikroskop davon überzeugen, dass eine Glasspitze auch beim kräftigsten Reiben der Unterlage in vielen übersättigten Lösungen unwirksam ist. Sowie aber ein fertiger Krystall, sei es auch ganz leise, über die Unterlage bewegt wird, schiessen auf seinem Wege unzählige neue Kryställchen auf.

Die Ansichten Gay-Lussacs sind in den nachstehenden Stellen der erwähnten Abhandlung am klarsten ausgesprochen:

„Wenn eine Flüssigkeit fest oder auch gasförmig werden soll, so erfolgt diese Änderung nicht immer bei der Temperatur, bei der sie eintreten sollte. Das Wasser mit dem Erstarrungspunkt 0° kann beispielsweise unter geeigneten Verhältnissen bis 10° und 12° unter Null flüssig bleiben; und das Sieden, das in einem Metallgefäss bei 100° erfolgt, wird durch ein Glasgefäss merklich hintangehalten. Auch kann

flächenspannung der Lösung in der Nähe der Krystalle sich vermindert: … wird die Flüssigkeit von dieser Stelle aus gewaltsam auseina… können mikroskopische Krystallkeime ziemlich weit fortge…

[1]) Ann. chim. phys. 11, 296. 1819.

Wasser eine grössere Menge Kohlensäure gelöst enthalten, als der Druck mit sich bringt. Derartige Erscheinungen sind sehr zahlreich; ihre Intensität sollte bei gegebenen Umständen konstant sein. Da sie aber nur von der Trägheit der Molekeln abhängig zu sein scheinen, die im allgemeinen eine sehr schwache Kraft ist, die der geringsten Einwirkung nachgiebt, so ist man niemals sicher, auf den Punkt zu gelangen, wo deren Stärke ein Maximum ist. So hat man in gewissen Versuchen beobachtet, dass das Wasser seine Flüssigkeit bei 10° unter Null bewahrt hat; nichts beweist aber, dass es nicht bei noch viel grösserer Kälte flüssig bleiben kann. Unter der Trägheit der Molekeln, was natürlich ein etwas unbestimmter Ausdruck ist, muss man einen Widerstand gegen die Änderung des Zustandes oder des Gleichgewichts verstehen, die durch verschiedene Ursachen hervorgebracht werden kann. Unter diesen sind zu nennen: die Schwierigkeit der Änderung der Lage der Molekeln in einem vollkommen homogenen Mittel; die Zähigkeit des Lösungsmittels; die Wärmeleitfähigkeit, welche der Entwicklung oder Absorption des Wärmestoffes einen Widerstand entgegensetzt und dadurch das Gleichgewicht der Molekeln aufrecht erhält; schliesslich möglicherweise eine elektrische Wirkung.

„Sicher ist, dass durch Ursachen, die der Affinität fern liegen, die erwähnten Wirkungen verhindert oder aufgehoben werden können. So gefriert das Wasser immer bei 0°, es siedet auch in Glasgefässen sehr nahe bei 100°, es nimmt keinen Überschuss von Kohlensäure auf oder giebt einen solchen ab, wenn man Sorge trägt, es zu bewegen. Allerdings bestimmt ein Stück Eis, das man in überkaltetes Wasser einträgt, sehr sicher seine Krystallisation, wegen der gegenseitigen Verwandtschaft der Wassermolekeln, die im festen Zustande grösser ist, als im flüssigen. Doch ist dies nur ein Mittel unter vielen, die Trägheit zu überwinden, und oft bringen indifferente Stoffe, namentlich wenn sie rauh sind, die gleiche Wirkung hervor.

„Die übersättigten Salzlösungen haben offenbar die nächste Verwandtschaft mit dem unter Null erkalteten Wasser, und alles, was über diese gesagt worden ist, findet hier seine Anwendung. Man kann solche Lösungen durch vorsichtiges Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels erhalten; besser ist es indessen, die gesättigten Lösungen langsam erkalten zu lassen. Bei einigen Salzen, wie Natriumcarbonat und Natriumsulfat, kann die Erkaltung bedeutend sein, bevor die Krystallisation eintritt; im allgemeinen kann sie indessen nur sehr gering werden. Da die allgemeine Ursache, welche die Übersättigung bestimmt, offenbar für alle Salze *die gleiche ist*, so genügt es, die Wirkungen in

solchen zu beobachten, in denen sie sich am stärksten zeigen. Ich nehme als Beispiel die Soda.

„Eine übersättigte Lösung dieses Salzes krystallisiert wie Wasser, das unterhalb seines Gefrierpunktes flüssig geblieben ist, durch Umrühren, durch Berühren mit einem Sodakrystall oder einem fremden Körper. Ebensowenig wie beim Wasser kann man einen Punkt angeben, bei dem die Übersättigung aufhört, denn dieser ist bei jedem Versuch vollkommen zufällig. Er hängt von der Natur des Gefässes, seiner Oberflächenbeschaffenheit, seiner Leitfähigkeit, der Bewegung der Luft ab. Da man nun die Krystallisation in einer übersättigten Sodalösung durch eine leichte Bewegung der Luft hervorrufen kann, so kann die Übersättigung nicht von der Affinität abhängen, sondern nur von einer rein mechanischen Kraft. Denn die Bewegung kann als solche nicht chemische Wirkungen hervorrufen."

Zum Schlusse dieser Betrachtungen setzt Gay-Lussac auseinander, dass die Übersättigung eine sehr allgemeine Erscheinung ist. Wenn sie auch bei sehr vielen Salzen sich nur schwer unmittelbar nachweisen lässt, so sind doch die Erscheinungen der langsamen Krystallisation der Art, dass sie auf das Vorhandensein einer Übersättigung in der Mutterlauge schliessen lassen. Denn wenn eine Lösung mit einzelnen verstreuten Krystallen weiter verdunstet, so bilden sich nicht überall neue Krystalle, sondern die vorhandenen wachsen. Die Verdunstung ihrerseits erfolgt allein an der Oberfläche; es muss dort also eine übersättigte Lösung entstehen, die in diesem Zustande bis zu den Krystallen geht, und diese durch den Absatz ihres Überschusses vergrössert. Ähnliche Betrachtungen sind auch in neuerer Zeit wieder vorgebracht worden, und können in der That als überzeugende Beweise des fraglichen Satzes angesehen werden.

Vergleicht man diese Darstellung Gay-Lussacs mit seiner früheren, so findet man, dass sie sich in der unsachgemässen Hervorhebung mechanischer Ursachen für die Aufhebung der Übersättigung weiter von der richtigen Auffassung entfernt hat. Die Ursache davon ist offenbar das zunehmende Vertrauen in die Richtigkeit der mechanischen Auffassung chemischer Erscheinungen. Dieser zu Liebe treten sogar ganz falsche, und mit eigenen früheren Beobachtungen im Widerspruch stehende Behauptungen auf, wie namentlich die bezüglich des Einflusses von Rauhigkeiten und mechanischen Bewegungen. In wohlthuendem Gegensatz hierzu steht die Feinheit der letzten Bemerkung, welche die allgemeine Verbreitung der Übersättigungserscheinungen an einer allgemein bekannten, aber nicht weiter bedachten Thatsache aufweist.

127. Die mehreren Formen des Natriumsulfats. Ziz. Eine eingehendere Untersuchung über das Verhalten des Glaubersalzes, das dauernd den bevorzugten Gegenstand der Untersuchungen über die Übersättigungsfrage bildet, liegt in einer unvollständigen Veröffentlichung einer Arbeit von Ziz in Mainz vom Jahre 1815[1]) vor. Die Abhandlung war an den Herausgeber des Journals für Chemie und Physik, Schweigger, zur Veröffentlichung gesandt worden; dieser hat sie aber nur teilweise bei Gelegenheit von Bemerkungen zu der eben erwähnten ersten Arbeit Gay-Lussacs zum Druck gebracht.

Ziz beweist zunächst, dass die Annahme des letzteren, die Krystallisation werde durch Bewegung hervorgebracht, irrig ist; gut verschlossene überkaltete Glaubersalzlösungen lassen sich beliebig schütteln, ohne dass Krystallisation eintritt; auch die Gegenwart harter oder rauher Körper in der Flüssigkeit ist ohne Einfluss. Feste fremde Körper bewirken die Krystallisation nur so lange, als sie trocken sind, und verlieren diese Eigenschaft vollständig durch Benetzung. Ebenso kann man sie durch Erwärmen unwirksam machen. „Diesen Grad der Erwärmung kann ich nicht ganz genau angeben; er liegt nach mehreren Versuchen höher, als die Temperatur der übersättigten Auflösung, und ist ungefähr der nämliche, welchen die Auflösung annimmt, wenn sie schnell erstarrt.“ Diese Bemerkung ist von grosser Wichtigkeit.

Bei „freiwillig“, d. h. durch die Berührung mit der offenen Luft erstarrten Lösungen ging die Krystallisation immer von der Oberfläche aus, meist von einem Punkte der Grenzlinie zwischen Flüssigkeit und Gefässwand; niemals wurde der Ausgangspunkt in der Mitte der erstarrten Lösung oder in der Gegend des Bodens gefunden. Folglich wirkt die Ursache von a u s s e n auf die Flüssigkeit ein.

Die blosse trockene Luft ist an sich nicht wirksam. Ziz beschreibt als wiederholt ausgeführt den Versuch, dass er eine übersättigte Lösung in einen Raum brachte, der durch ausgeglühte Pottasche trocken gehalten wurde. Es bildeten sich zwar im Laufe der Zeit Krystalle am Halse des Glases; diese aber verursachten kein Erstarren, wenn sie bis zum Hineinfallen gebracht wurden, sondern lösten sich im Gegenteil auf. „Es waren dies also nicht die gewöhnlichen Krystalle des Glaubersalzes, denn diese hätten in der übersättigten Auflösung auf der Stelle gänzliche Erstarrung hervorbringen müssen.“

Diese letzte Beobachtung hat nun Ziz zu der Entdeckung der [illegible]rt von Natriumsulfatkrystallen gebracht, die sich in den Lö-

[1]) [illegible]. Journ. 15, 160. 1815.

sungen bilden können. Über deren Zusammensetzung ist er zu der Ansicht gekommen, dass sie weniger Krystallwasser enthalten müssen, als das gewöhnliche Glaubersalz; doch hat er die genaue Zusammensetzung nicht festgestellt. Er nennt sie bis auf weiteres die Krystalle x, und giebt als Bedingung für ihre Entstehung an, dass sie sehr konzentrierte Lösungen und verhältnismässig niedrige Temperaturen erfordern. „Eine Auflösung von zwei Teilen Salz in einem Teil Wasser giebt diese Krystallisation bei + 5 oder 6°; in seinem Krystallwasser geschmolzenes Salz giebt dieselben schon bei + 10°. Schwache Auflösungen geben diese gar nicht; ihr Gefrierpunkt liegt höher als ihr Krystallisationspunkt. — Tritt in sehr übersättigten Auflösungen die Krystallisation x ein, so erstarrt keineswegs die ganze Flüssigkeit, . . . sondern die Krystalle nehmen sehr langsam und regelmässig zu, und bei der geringsten Temperaturerhöhung löst sich ein Teil derselben wieder auf. Die über den Krystallen stehende Flüssigkeit bleibt jederzeit noch so mit Salz beladen, dass sie, sobald . . . die gewöhnliche Krystallisation hervorgebracht wird, zu einer Masse erstarrt. Die Erstarrung macht die Krystalle x, sobald sie bis an dieselben gelangt ist, undurchsichtig, wie gekochtes Eiweiss, sie verlieren dabei aber nicht ihre äussere Gestalt." Versuche, die Krystalle zu isolieren, ohne sie zu ändern, erwiesen sich als nicht ausführbar. „In einem Cylinderglase lagen schöne Krystalle dieser Art am Boden; ich vermischte die überstehende Flüssigkeit, um Erstarrung zu vermeiden, mit warmem Wasser und goss solche schnell von den Krystallen ab. Diese waren noch durchsichtig; als ich sie aber mit einem hölzernen Stäbchen herausnehmen wollte, ward der damit berührte Punkt undurchsichtig, und es gingen von diesem, wie bei der Erstarrung, Strahlen nach allen Seiten aus, der Krystallklumpen erwärmte sich, war bald allenthalben undurchsichtig, und auswendig und inwendig ganz trocken. . . . Mir ist es wahrscheinlich, dass diese Krystalle x sich während des Undurchsichtigwerdens auf die Art verändern, dass ein Teil derselben alles in ihnen vorhandene Krystallwasser und alles zur Auflösung des Salzes dienende Wasser, welches in der an ihnen hängenden und zwischen ihnen mechanisch eingeschlossenen Flüssigkeit befindlich ist, an sich reisst, und damit gewöhnliches Glaubersalz bildet, während der andere Teil des Salzes in Krystalle ohne Krystallisationswasser verändert wird."

„Die Krystalle ohne Krystallisationswasser, welche unfähig sind, in schwach übersättigten Auflösungen Krystallisation hervorzubringen, bringen diese in sehr stark übersättigten Auflösungen hervor; es ist *dieses aber* alsdann die Krystallisation x."

„In verschlossenen Gefässen, in welchen schon die Krystallisation x ihren Anfang genommen hat, erstarrt oft die ganze Flüssigkeit. Diese Erstarrung halte ich von der gewöhnlichen Krystallisation des Glaubersalzes für nicht verschieden. Sie nimmt von den am Boden liegenden Krystallen x, wie es ihre Strahlen deutlich zeigen, ihren Anfang.“

Diese Beobachtungen sind alle richtig, und liefern ein reichliches experimentelles Material, in welchem viel von dem vorausgenommen ist, was spätere Forscher als ihr Eigentum veröffentlicht haben. Wir haben daher in Ziz einen der unabhängigsten und besten Beobachter auf diesem Gebiete zu sehen, und nur die ungewöhnliche Art der Veröffentlichung seiner Arbeit scheint verhindert zu haben, dass ihm die geschichtliche Gerechtigkeit geschehen ist, die er verdient hat.

128. **Arbeiten von Löwel. Glaubersalz.** Wir wenden uns nun zu den Arbeiten von H. Löwel in Münster, dessen sorgfältige und lang fortgesetzte Bemühungen das Thatsachenmaterial bezüglich der Übersättigungserscheinungen zwar nicht unerheblich vermehrt, die Erkenntnis der Ursache der plötzlichen Krystallisation solcher Lösungen aber nicht gebracht haben.

Die erste Abhandlung[1]) bezieht sich auf das Verhalten des Glaubersalzes und bringt gegenüber den Beobachtungen von Ziz zunächst wenig neues. Sie behandelt zuerst die Entstehung des von Ziz x genannten wasserärmeren Salzes. Als neu kann die Beobachtung bezeichnet werden, dass bei der niedrigen Temperatur, welche durch eine Mischung von Eis und Kochsalz hervorgebracht wird (—16° bis —20°), häufig Glaubersalz freiwillig krystallisiert, was bei etwas höheren Temperaturen nie geschieht.

Den Krystallen x schrieb Löwel zuerst die Zusammensetzung $Na^2SO^4 + 8H^2O$ zu, welchen Fehler er in einem Nachtrage verbesserte, indem er die richtige Zusammensetzung mit $7H^2O$ ermittelte. Wertvoll ist eine genaue Löslichkeitstabelle des wasserärmeren Salzes, die ich folgen lasse.

Hundert Teile Wasser lösen, auf wasserfreies Salz berechnet:

Temperatur	$Na^2SO^4 + 10H^2O$	$Na^2SO^4 + 7H^2O$
0°	5·02	19·62
10	9·3	30·49
13	11·2	34·27
	14·3	38·73
	15·6	39·99

[1]) 29, 62. 1850.

Temperatur	$Na^2SO^4 + 10H^2O$	$Na^2SO^4 + 7H^2O$
18°	16·8	41·63
19	18·1	43·35
20	19·5	44·73

Man sieht, wie ausserordentlich viel löslicher das wasserärmere Salz ist, als das gewöhnliche Glaubersalz.

Sehr aufklärend ist die Darlegung Löwels, dass auch in Bezug auf dies zweite Salz Übersättigung eintreten kann, wenn auch nicht in so hohem Grade, wie mit dem Glaubersalz. Denn eine Lösung, die für jenes bei 18° gesättigt ist, scheidet beim Abkühlen erst bei 9° oder 8° Krystalle des Salzes mit $7H^2O$ ab; eine bei 8° gesättigte erst bei 0°.

Im übrigen enthält die Abhandlung wesentlich dieselben Thatsachen, die Ziz gefunden hatte, wenn auch natürlich in anderer experimenteller Anordnung, da sie unabhängig von jener Arbeit scheint; nur ist sie von jener durch genaue messende Bestimmungen verschieden. So wurde ermittelt, dass bei freier Berührung mit der Luft das durch Schmelzen des Salzes in dem Krystallwasser erhaltene Gemisch von gesättigter Lösung und wasserfreiem Salz bei 32° zu krystallisieren beginnt. Eine etwas höhere Temperatur, 36° bis 40°, genügt, um feste Gegenstände, die im gewöhnlichen Zustande alsbald Krystallisation bewirken, unwirksam zu machen.

Aus der Gesamtheit seiner Versuche schliesst Löwel, dass die Hervorrufung der Krystallisation als eine „der geheimnisvollen Kontaktwirkungen anzusehen ist, welche von Berzelius katalytische genannt worden sind, und für welche die Wissenschaft bisher keine genügende Erklärung hat geben können“.

Zur näheren Bestimmung der Natur dieser Kontaktwirkung stellte Löwel folgende weiteren Versuche an.

Glasstäbe, die in die überkaltete Lösung gebracht wurden, verursachten im allgemeinen unmittelbar Erstarrung. Wurde ein Glasstab mit Hilfe eines Korks in einer Flasche oberhalb der übersättigten Lösung befestigt und 24 Stunden in dieser Stellung gelassen, so hatte er seine Wirksamkeit nicht verloren, denn beim Hineinschieben in die Lösung brachte er sofort Krystallisation hervor. Auch nach einem Monate war die Wirksamkeit unverändert dieselbe; sie ging aber verloren, wenn auf den Stäben sich Wassertropfen verdichtet hatten. Wurden deshalb die Stäbe über die heisse Lösung gebracht, so dass sie sich mit einem dichten Tau von verflüssigtem Wasserdampf bedeckten, so verloren sie ihre Wirksamkeit und konnten nach dem *Erkalten* in die Lösung geschoben werden, ohne dass diese erstarrte.

Selbst wenn dieser Versuch mit eisernen Stäben ausgeführt wurde, die sich dabei oxydierten und rauh wurden, fand keine Erstarrung statt.

Werden die Stäbe auf 150° bis 200° erwärmt, so sind sie unwirksam. Lässt man sie in verschlossenen Glasflaschen erkalten, so bleiben sie lange Zeit (4 Wochen wurden beobachtet) unwirksam; sie werden aber schnell wieder wirksam, wenn man sie an der offenen Luft liegen lässt. Die dazu erforderliche Zeit ist kurz; nach etwa einer Viertelstunde sind einige, nach einer Stunde sind fast alle wirksam.

Durch Abwaschen mit kaltem Wasser geht gleichfalls die Wirksamkeit verloren; sie tritt beim Trocknen an offener Luft wieder ein, dagegen nicht, wenn man das Trocknen in geschlossenem Raume, z. B. über der überkalteten Flüssigkeit selbst erfolgen lässt.

Alkohol von gewöhnlicher Temperatur bewirkt in übersättigten Lösungen fast augenblicklich die Krystallisation des gewöhnlichen Glaubersalzes. Wendet man ihn aber bei einer Temperatur von 36° bis 40° an, so lässt sich die Lösung mit Alkohol ohne Krystallisation überschichten, und beim Erkalten krystallisiert in der Ruhe das Salz mit 7 Wasser aus.

Aktive Glasstäbe wurden mit einer nicht ganz gesättigten Lösung von Glaubersalz benetzt und mit dem daran hängenden Tropfen über eine übersättigte Lösung gebracht. Nach einigen Tagen war der Tropfen verdunstet und hatte sich in einen Krystall von Glaubersalz verwandelt, der beim Einsenken in die Lösung diese sofort zum Erstarren brachte. Wurden die Glasstäbe aber vorher durch Erhitzen unwirksam gemacht, so konzentrierte sich zwar der Tropfen, krystallisierte aber meist nicht, und der Stab konnte mit dem klein gewordenen Tropfen in die Flüssigkeit gesenkt werden, ohne dass Krystallisation eintrat.

Wurden solche Flaschen einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so erschienen die Krystalle mit 7 Wasser. Während aber die Glaubersalzkrystalle beim Einführen wirksamer Glasstäbe ausschliesslich von diesen aus durch die Flüssigkeit gingen, trat das andere Salz immer am Boden der Flasche auf, und nie am Stabe.

Die zweite Abhandlung Löwels[1]) bringt die Schilderung der Verhältnisse an den Lösungen des Natriumcarbonates, die im wesentlichen mit denen am Glaubersalz übereinkommen. Nur sind sie insofern etwas verwickelter, als neben dem bekannten Salz mit 10 Atomen Wasser zwei verschiedene Salze bei niederer Temperatur erhalten werden können, die beide 7 Atome Wasser enthalten, aber verschiedene Krystall-

[1]) Ann. chim. phys. (3) **33**, 334. 1851.

formen und verschiedene Löslichkeit haben. Das von Löwel a genannte Salz krystallisiert in Rhomboëdern, das andere Salz b in Tafeln, und die Löslichkeiten der beiden neben der der gewöhnlichen Soda ergeben sich aus der folgenden Tabelle.

Temp.	$Na^2CO^3 + 10H^2O$	$Na^2CO^3 + 7H^2O$ b	$Na^2CO^3 + 7H^2O$ a
0°	6·97	20·39	31·93
10	12·06	26·33	37·85
15	16·20	29·58	41·55
20	21·71	33·55	45·79
25	28·50	38·07	
30	37·24	43·45	
38	51·67		

Die Zahlen bedeuten alle wasserfreies Natriumcarbonat auf hundert Teile Wasser.

In seiner dritten Abhandlung versuchte Löwel[1]) die Bedingungen genauer zu ermitteln, unter denen die Krystallisation erfolgte oder ausblieb. Zu diesem Zwecke saugte er mittels eines Aspirators gemessene Mengen Luft durch seine übersättigten Lösungen von Glaubersalz, und bestimmte ausserdem die Zeit des Durchsaugens. Indessen ergab sich, dass der Charakter der Erscheinung diese gesteigerte Genauigkeit nicht rechtfertigte; die Erstarrung trat früher oder später ein, wenn auch die äusseren Bedingungen scheinbar ganz dieselben waren.

Wurde die Luft, bevor sie in die übersättigte Lösung trat, durch einige Waschflaschen mit Wasser geleitet, um sich mit Feuchtigkeit zu sättigen, so trat eine merkliche Verminderung der Wirksamkeit ein, und es vergingen oft mehrere Stunden, bevor die Krystallisation hervorgerufen wurde. Die gleiche Verminderung trat aber auf, als umgekehrt die Luft mittels Schwefelsäure oder Ätzkali getrocknet wurde; ja selbst wenn nur leere Flaschen eingeschaltet wurden, durch welche die Luft treten musste, bevor sie zu der Lösung gelangte, so wurde sie gleichfalls des grössten Teils ihrer Wirksamkeit beraubt. Noch besser wirkte eine mit Watte gefüllte Röhre.

Löwel schliesst diese Abhandlung mit Äusserungen, welche zeigen, wie ratlos er den Erscheinungen gegenüberstand. „Die atmosphärische Luft hat ihren natürlichen Feuchtigkeitsgrad bewahrt, welcher er auch war, und hat dennoch immer einen erheblichen Teil ihrer katalytischen Wirkung verloren, indem sie durch die leeren Flaschen und Röhren des Apparats gegangen ist. Hat sie sich durch Reibung gegen die

[1]) Ann. chim. phys. (3) **37**, 155. 1855.

inneren Wände dieser Flaschen und Röhren elektrisiert? Wie dem auch sei, die Thatsache ist sicher festgestellt. Darnach ist es ziemlich sicher, dass auch durch eine ähnliche Ursache die Luft ihre katalytische Kraft ganz oder fast ganz verloren hat, weil sie durch die Apparate gegangen ist, und nicht einfach, weil sie getrocknet oder mit Feuchtigkeit gesättigt wurde. Ihre Reibung gegen die Wände der Apparate, gegen die Schwefelsäure, das Ätzkali und vor allen Dingen gegen das Wasser scheint die wesentlichste Ursache dieses Verlustes zu sein."

129. **Ansicht bezüglich der Übersättigung.** Bei dieser Gelegenheit sei noch die Ansicht erwähnt, die sich Löwel über die Ursache der Übersättigung selbst gebildet hatte. Sie ging kurz dahin, dass sich in den übersättigten Lösungen das Natriumsulfat in einem anderen Zustande befindet, als im Glaubersalz, und sich durch die Krystallisationsursachen in dieses verwandelt.

„Nach den Thatsachen, die ich beobachtet und in meinen Abhandlungen beschrieben habe, befindet sich das Natriumsulfat in diesen übersättigten Lösungen in geschlossenen Gefässen nicht im gewöhnlichen Zustande, in welchem es mit 10 Atomen Wasser krystallisiert; seine Molekeln sind mit besonderen dauernden Eigenschaften ausgestattet, vermöge deren sie sich in einer anderen Weise anordnen, wenn sie in den festen Zustand übergehen, und Krystalle von anderer Form und einem Gehalt von nur 7 Atomen Wasser entstehen lassen. Wirkt die trockene Luft nur wasserentziehend auf diese Lösungen, so entsteht immer nur das Salz mit $7H^2O$, das sich absetzt. Damit die Lösung zu dem gewöhnlichen Salze mit $10H^2O$ gesteht (das viel weniger löslich ist, als das mit $7H^2O$), ist erforderlich, dass die geheimnisvolle Kraft, welche die Salzmolekeln in dem erwähnten anormalen Zustande hält, neutralisirt oder zerstört wird."

Diese Ansicht, nach der die Ursache des Nichtkrystallisierens der übersättigten Lösungen in einem besonderen Zustande des gelösten Stoffes gesucht wird (statt, wie es richtig ist, in der Beschaffenheit des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden festen Stoffes), und deren Quellen wohl auf Gay-Lussac zurückzuführen sind, hat die Wissenschaft sehr lange in die Irre geführt, und ist noch jetzt nicht ganz aus den Lehrbüchern verschwunden.

130. **Löwels letzte Arbeiten.** Die weiteren Abhandlungen Löwels sind von geringerem Interesse. Die vierte[1]) enthält Untersuchungen über Magnesiumsulfat und Kalialaun, welche ein ganz ähnliches Bild

[1]) Ann. chim. phys. (3) **43**, 405. 1855.

ergaben, wie die früher besprochenen Salze. Vom Magnesiumsulfat wurden drei Formen beobachtet: neben dem gewöhnlichen Salze mit 7 Atomen Wasser noch ein anderes in (pseudo)-rhomboedrischen Formen, das gleichfalls $7H^2O$ enthält, und ausserdem das Salz mit $6H^2O$, das man gewöhnlich nur durch Krystallisieren bei Temperaturen über 30° erhält. Beide entstanden freiwillig aus stark übersättigten Lösungen bei Zimmertemperatur und sind viel leichter löslich, als das gewöhnliche Bittersalz. Die nachstehende kleine Tabelle giebt einen Überblick über diese Verhältnisse; die Zahlen bedeuten wasserfreies Salz auf 100 Teile Wasser.

Temp.	$MgSO^4 + 7H^2O$ a	$MgSO^4 + 7H^2O$ b	$MgSO^4 + 6H^2O$
0°	26.0	34.67	40.75
10	30.9	38.71	42.23
20	35.6	42.84	43.87

Auch beim Alaun wurden zwei andere Formen beobachtet: die eine in blumenkohlartigen Krystallen und eine in sehr leicht löslichen, durchsichtigen Tafeln; beide enthalten vermutlich mehr Krystallwasser, als der oktaedrische Alaun, doch sind keine Analysen ausgeführt worden.

Noch weniger Interesse von unserem Gesichtspunkte hat die nun folgende Abhandlung über den Chromalaun[1]), die wesentlich die Umwandlung der violetten Form in die grüne zum Gegenstande hat.

In seiner letzten Abhandlung[2]) endlich kommt Löwel auf das Glaubersalz zurück und verbessert einige Ansichten, die er früher ausgesprochen hatte; auch stellt er sich die Frage, ob die von Gay-Lussac bemerkte Löslichkeitsanomalie, nach welcher die Löslichkeitskurve des Glaubersalzes bei 33° einen Knick hat, nicht mit den verschiedenen Formen des Salzes zusammenhängt.

Zunächst ergab sich, dass, wenn man Glaubersalz in seinem Krystallwasser schmilzt und die Lösung bis zum Sieden erwärmt, wie bekannt eine gewisse Menge wasserfreien Salzes sich in kleinen Krystallen ausscheidet. Lässt man diese Flüssigkeit gegen die Luft geschützt erkalten, so zeigt sich, dass bei abnehmender Temperatur sich mehr und mehr von dem wasserfreien Salze auflöst; bei 18° hört diese Erscheinung auf, weil sich da das Salz mit 7 Wasser abscheidet, in welches das wasserfreie langsam übergeht. Man hat es somit zwischen 18° und 100° mit der Löslichkeit des wasserfreien Natriumsulfats zu thun, die ebenso bestimmte Werte hat, wie die irgend eines anderen Salzes, nur

[1]) Ann. chim. phys. (3) **44**, 313. 1855.
[2]) Ann. chim. phys. (3) **49**, 32. 1857.

dass sie mit steigender Temperatur abnimmt. Die Werte sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet, von denen der erste Teil von Gay-Lussac herrührt.

Temperatur	Gehalt
103·17°	42·65
84·42	42·96
70·61	44·35
59·79	45·42
50·40	46·82
45·04	47·81
40·15	48·78
36·00	49·27
34·00	49·53
33·00	49·71
30·00	50·37
26·00	51·31
25·00	51·53
20·00	52·76
18·00	53·25

Bei 34° schmelzen die Krystalle des Glaubersalzes in ihrem Krystallwasser, und geben, solange noch eine grössere Menge unzersetzten Glaubersalzes zugegen ist, eine Lösung, die bis zu 55 Teile Salz enthalten können. Hält man die Temperatur konstant, so wird die Lösung ärmer, indem sich wasserfreies Salz ausscheidet, und schliesslich bleibt der Gehalt bei 49·53 stehen. Ähnliches kann man bis zu 40° hinauf beobachten, nur geht die Umwandlung in wasserfreies Salz entsprechend schneller vor sich. Schliesslich findet man immer die Löslichkeit des wasserfreien Salzes. Das Schmelzprodukt des Glaubersalzes ist also in Bezug auf das wasserfreie Salz übersättigt.

Arbeitet man mit dem wasserfreien Salze, das man durch Verwittern des Glaubersalzes und Erhitzen erhält, so gesteht dieses unter 33° in Berührung mit Wasser zu einer harten Masse, die die Löslichkeit des Glaubersalzes zeigt. Oberhalb 33° zerfällt plötzlich diese Masse, und zeigt die Löslichkeit des wasserfreien Salzes. Löwel hält diese Masse für eine amorphe Zwischenform, indessen geht aus dem beschriebenen Verhalten hervor, dass sie aus wasserfreiem Salze besteht, das durch das gebildete Glaubersalz verkittet ist. Bei 33° zerfällt das Glaubersalz, und die Masse verliert dadurch plötzlich ihr Bindemittel. Da beide Formen zugegen sind, kann immer nur die Löslichkeit der stabileren Form, d. h. der mit der geringeren Löslichkeit zur Geltung kommen.

Gegenwärtig deuten wir uns die geschilderten Verhältnisse in einfachster Weise dahin, dass wir es mit zwei unabhängigen Löslichkeitskurven zu thun haben, von denen die eine dem Glaubersalz und die andere dem wasserfreien Natriumsulfat angehört, und die sich zum Teil kreuzen können, dergestalt, dass man von der Glaubersalzkurve nur ein kleines Stück, und auch dieses nur unsicher bis in höhere Temperaturen verfolgen kann, während die des wasserfreien Salzes sich weit über den Kreuzungspunkt, der bei 33° liegt, nach der Seite der niederen Temperaturen verfolgen lässt. Zu der ganzen Einfachheit dieser Auffassung hat sich Löwel indessen nicht durchgefunden, denn er nahm immer noch an, dass in den Lösungen verschiedene molekulare Zustände des Salzes vorhanden seien, und dass der gelöste Stoff sich ändern müsse, um mit der anderen Krystallform anzuschiessen. „So lange sich das Natriumsulfat im molekularen Zustande des Salzes mit $10H^2O$ befindet, nimmt seine Löslichkeit von 0° bis 34° mit steigender Temperatur zu. Oberhalb 34° kann dies Salz mit $10H^2O$ nicht mehr bestehen, und es verwandelt sich dann in krystallisiertes wasserfreies Salz, das sich von jenem durch seine molekulare Konstitution und seine Löslichkeit unterscheidet. Die Löslichkeit dieses wasserfreien Salzes verläuft umgekehrt wie die des Salzes mit $10H^2O$; sie nimmt mit steigender Temperatur ab."

Zu diesen beiden Löslichkeitskurven kommt noch die des Salzes mit 7 Wasser. Soweit ist alles klar. Aber nun entsteht für Löwel die Frage, in welchem Zustande sich das Salz in den Lösungen befindet, die je nach Umständen eine der drei Formen abscheiden kann. Aus der Thatsache, dass sich auch das Salz mit 7 Wasser nicht abscheidet, wenn die Lösung dafür gesättigt ist, sondern erst bei erheblich niederen Temperaturen, schliesst Löwel, dass auch diese in den übersättigten Lösungen nicht als solches vorhanden sei. Seine etwas widersprechenden Ansichten fasst er schliesslich in folgenden Sätzen zusammen:

„In allen Lösungen von beliebigem Gehalt, die nicht in Berührung mit Krystallen mit 10 oder 7 Wasser sind, bleiben die gelösten Molekeln des Salzes im Zustande des wasserfreien Salzes, unabhängig von den Temperaturänderungen, wenn sie nur gegen diese geheimnisvolle Kontaktwirkung geschützt sind, welche die Luft und fremde Körper auf sie ausüben, indem sie sie bestimmen, Krystalle mit $10H^2O$ zu bilden, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht so niedrig
willige Bildung des Salzes mit $7H^2O$ eintritt.

„Erfolgt die Krystallisation der einen oder
die gelösten Salzmolekeln nicht einfach aus den

den festen über, sondern sie erfahren in ihrer molekularen Konstitution eine Änderung, durch welche sie neue chemische Eigenschaften, insbesondere eine verschiedene Löslichkeit annehmen.

„Es erscheint mir fast überflüssig, zu bemerken, dass die Lösungen, die ich bisher übersättigt genannt habe, es thatsächlich gar nicht sind; denn das Salz, das sie enthalten, ist nicht das gewöhnliche Salz mit $10H^2O$, sondern ein anderes, das eine viel grössere Löslichkeit bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur besitzt, und welche vom Lösungsmittel nicht durch die schwache Kraft der Trägheit, sondern vermöge einer wahren chemischen Verwandtschaft zurückgehalten wird."

Gleich bei der Veröffentlichung der ersten Arbeiten Löwels machten sich polemische Erörterungen und (unbegründete) Prioritätsansprüche geltend. Diese brachten nichts von Belang, so dass es genügen wird, die Citate anzugeben[1]).

Durch die letzten Abhandlungen Löwels war das Interesse ganz wesentlich auf die Erklärung der „freiwilligen" Krystallisation der übersättigten Lösungen gewendet worden. Die mechanischen Ansichten Gay-Lussacs hatten sich als unzulänglich erwiesen, da sie mit den Thatsachen überall im Widerspruch standen, neue Gesichtspunkte waren aber nicht ermittelt worden.

131. **Die „katalytische" Wirkung des Staubes.** Das von Löwel in Ermangelung einer wirklichen Erklärung hingeworfene Wort, dass die Ursache der freiwilligen Krystallisation eine „katalytische" sei, wurde etwas später in demselben Sinne eingehender zu deuten versucht, in welchem damals allgemein die katalytisch genannten Erscheinungen gedeutet wurden: durch die Annahme einer abwechselnden Zersetzung und Wiederbildung der beteiligten Stoffe. In einem späteren Kapitel wird die Entwicklungsgeschichte dieses Gedankens eingehender mitgeteilt werden; hier begnügen wir uns mit dem Hinweise, dass auch in diesem entlegenen Gebiete die gleiche Schlussweise Geltung gesucht hat. Einen wirklichen kausalen Fortschritt bedeutet sie hier allerdings ebensowenig wie dort.

Der fragliche Gedanke findet sich in einer Arbeit von Lieben[2]) entwickelt. Es werden hier zunächst einige ganz richtig beobachtete Thatsachen über den Einfluss des Staubes bei der plötzlichen Krystallisation übersättigter Glaubersalzlösungen beschrieben, z. B. dass erhitzt

[1]) Goskynski, C. r. **32**, 717. 1851. — Selmi, Mem. Acc. di Torino (2) **11**, 325. 1851. — Ders., C. r. **32**, 909. 1851. — Löwel, C. r. **33**, 10. 1851 und **34**, 642. 1852.

[2]) Wien. Akad. Ber. **12**, 771. 1854.

gewesener Staub unwirksam ist, seine Wirksamkeit aber bei Berührung mit frischem Staube wiedergewinnt. Doch geht der Erklärungsversuch einen durch die Beobachtungen selbst nicht gerechtfertigten Weg, indem angenommen wird, dass der Staub die Lösung an seiner Oberfläche verdichtet, wodurch eine gegenseitige Annäherung der Molekeln und demgemäss eine Krystallisation bewirkt wird. Dabei wird nicht angegeben, warum der erhitzt gewesene Staub diese Wirkung nicht ausüben soll.

Schliesslich wird die katalytische Hin- und Wieder-Hypothese entwickelt, nach welcher die übersättigten Lösungen Gemische von Lösungen sind, die zum Teil aus dem Salze mit 10, zum Teil aus dem mit 7 Wasser bestehen. „Bringt man nun eines der bekannten ... Mittel in Berührung mit der ... Flüssigkeit, so wird, indem die Teilchen einander genähert werden, (10) anschiessen, das dadurch frei werdende Wasser, welches früher zur Lösung dieses (10) gedient hatte, wird, anstatt den (10)-Krystall wieder aufzulösen, etwas von der (7)-Lösung in (10)-Lösung überführen; diese wird sogleich dazu verwendet, die entstandenen (10)-Krystalle zu vergrössern, dadurch wird wieder etwas Wasser frei, und so wird, indem partienweise Wasser frei wird, und dadurch die (7)- in (10)-Lösung und (10)-Krystall übergeht, sehr rasch die Flüssigkeit sich in Krystalle des Salzes (10) verwandeln, so dass zuletzt nur eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte (10)-Lösung übersteht. Das Wasser, welches hier bald Verbindungen eingeht, bald wieder austritt, und alles vermittelt, spielt fast eine ähnliche Rolle, wie die Schwefelsäure bei der Ätherbildung."

Die Grundlage dieser Darstellung ist somit die Annahme, dass das bei der ersten Krystallisation freiwerdende Wasser nicht den Krystall auflösen soll, sondern die geschilderte Hin- und Herbewegung beginnt. Warum von den beiden Möglichkeiten diese eintritt, bleibt unerklärt. In dieser Beziehung geht die Erklärung dieses Falles genau den gleichen Weg, den seit einem Jahrhundert die „Erklärung" der katalytischen Reaktionen geht. Dadurch, dass man eine Reihe von formell denkbaren Vorgängen zusammenstellt, durch deren Folge und Wiederholung der thatsächliche Vorgang eintreten würde, wenn sie so stattfänden, glaubt man sich unwillkürlich der Notwendigkeit überhoben, nachzuweisen, dass die einzelnen vorausgesetzten Vorgänge wirklich eintreten. Denn man kann in dem vorliegenden Falle mit demsel[illegible] wendigkeit ableiten, dass die Flüssigkeit eine[illegible] (10) auflösen muss. Es braucht nur ein[illegible] Wasser abzugeben und in Lösung von ([illegible]

freigewordene Wasser den Krystall auflösen kann; damit ist die entgegengesetzte Wirkung ebenso plausibel gemacht.

Wie aus dem oben betonten Zusammenhange hervorgeht, ist die Unzulänglichkeit der Schlussweise nicht dem einzelnen Autor vorzuwerfen, der sie hier anwendet; vielmehr handelt es sich um eine ganz allgemein verbreitete Unzulänglichkeit des chemischen Denkens, die bis auf den heutigen Tag nicht völlig überwunden ist, und gerade in den letzten Jahrzehnten von neuem ihre schädlichen Wirkungen gezeigt hat.

132. **Neues Stadium: Analogie mit den organischen Keimen.** Die Frage nach der Krystallisation übersättigter Lösungen durch Berührung mit Luft kam gegen Ende der fünfziger Jahre unter einen neuen Gesichtspunkt durch die damals wieder lebhaft aufgenommenen Erörterungen über die Generatio aequivoca oder spontanea, die Erzeugung von Lebewesen durch nichtbelebte organische oder unorganische Materie. Während früher eine derartige Entstehung ohne weiteres angenommen wurde, verbreitete sich nach den entscheidenden Versuchen von Redi und Spallanzani mehr und mehr die Ansicht, dass überall, wo Lebendiges entsteht, Keime oder Eier vorhanden gewesen sein müssen. Die experimentelle Begründung dieser Ansicht beruhte wesentlich darauf, dass, wenn der Zutritt solcher Keime durch Gewebe oder ähnliches verhindert und die vorhandenen durch Hitze zerstört waren, die Entstehung lebender Wesen mehr oder weniger vollkommen verhindert werden konnte. In unmittelbarem Anschlusse an den vorhin erwähnten Versuch Löwels, der mittelst Filtrierens durch Watte die Luft inaktiv machen konnte, haben H. Schröder und von Dusch[1]) und später Schröder allein[2]) sich überzeugt, dass auch die Bildung kleiner Organismen durch Filtrieren der über Fleischbrühe, Harn oder ähnliche Flüssigkeiten geleiteten Luft wirksam verhindert werden kann. Bezüglich der Krystallisationserscheinungen erwähnt Schröder, dass sich die unter Ausschluss der Luft angestellten Versuche mit ganz gleichem Erfolg wiederholen lassen, wenn man die Gefässe nur mit Pfropfen von Baumwolle verschliesst.

Schröder bemerkt, dass dieser Umstand dafür spricht, dass in der Luft schwebende feste Körper die Ursache der Krystallisation seien, wie denn schon dem von der Luft zugeführten Staube die ganze Wirkung zugeschrieben worden sei. Doch erklärt er sich gegen eine solche Auffassung, da sie zu dem Schlusse führt, „dass die Luft zu jeder der

---

[1]) Lieb. Ann. **89**, 232. 1853.
[2]) *Lieb. Ann.* ***109***, *35. 1859.*

mannigfaltigen Krystallisationen, die aus unzähligen übersättigten Lösungen herausfallen, irgend einen isomorphen kleinen Krystall herbeiführe, mit welchem die Substanz wie mit ihrem eigenen Krystalle zusammenwächst. Aber selbst wenn man diese unwahrscheinliche Annahme machen wollte, so müsste noch die weit unwahrscheinlichere Annahme dazukommen, dass alle diese mannigfaltigen in der Luft schwebenden Krystallisationen bei einer 100° noch nicht einmal erreichenden Temperatur vollständig zerstört werden. Ich sehe deshalb vorerst nicht ab, wie die krystallerregende Wirkung der frischen Luft auf kleine in ihr schwebende feste Körperchen sich soll zurückführen lassen".

Wenige Jahre später erschien jene hervorragende Arbeit Pasteurs[1], in welcher die Frage, soweit sie die Urzeugung anlangt, in widerspruchsfreier Weise dahin gelöst wurde, dass in der That keine solche in nachweisbarer Weise stattfindet. Die in diesen bahnbrechenden Versuchen ausgebildete Technik, und die entsprechende Gewohnheit, auch Körper von sehr kleinen Dimensionen in Berücksichtigung zu ziehen, hat unmittelbar einen entscheidenden Einfluss auf den Fortschritt der Sache geübt, denn die zwei Forscher, welche unabhängig voneinander den Nachweis des Vorhandenseins von Glaubersalzkeimen in der Luft, die die Krystallisation in übersättigten Lösungen hervorruft, erbrachten, nämlich Violette und Gernez, haben sich nicht nur ähnlicher Mittel, wie Pasteur bedient, sondern sie betonen auch beide, dass sie zu ihren Versuchen unmittelbar durch dessen Arbeit angeregt worden seien.

133. **Versuche von Violette.** Der erste, welcher dementsprechend völlige Klarheit über die Aufhebung der Übersättigung allein durch Krystalle des betreffenden Stoffes gehabt hat, scheint Ch. Violette[2]) gewesen zu sein, der seit 1860 den Gegenstand bearbeitet hatte und im April 1865 der Pariser Akademie eine (später von ihm zurückgezogene) Abhandlung vorlegte, deren Hauptinhalt er folgendermassen zusammenfasste.

„Die Übersättigung der Glaubersalzlösungen hört (freiwillig) unterhalb — 8° auf.

„Oberhalb dieser Temperatur und im leeren Raume giebt es nur einen einzigen Körper, welcher unmittelbar die Übersättigung der Glaubersalzlösungen aufhebt, und dies ist das Natriumsulfat mit zehn Äquivalenten Wasser.

„Die Körper, welche durch ihr Verweilen an der Luft während kürzerer oder längerer Zeit die Eigenschaft annehmen, die Übersättigung

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) **44**, 5. 1862. — Klassiker Nr. **43**. Leipzig 1892.
[2]) C. r. **60**, 831. 1865.

der Glaubersalzlösungen aufzuheben, verlieren diese durch die Berührung mit Wasser oder durch ein hinreichend langes Verweilen im trockenen leeren Raume zwischen 33·5° und 34°.

„Da das Glaubersalz in Wasser löslich ist, und gegen 34° in wasserfreies Salz übergeht, so scheint der Schluss unvermeidlich, dass die Ursache der Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösungen nichts ist, als Natriumsulfat mit zehn Äquivalenten Krystallwasser.

„Magnesiumsulfat hat Erscheinungen gezeigt, welche viele Ähnlichkeit mit denen beim Glaubersalz haben, nur mit dem Unterschiede, dass es hier das wasserhaltige krystallisierte Magnesiumsulfat ist, welches die Übersättigung der Lösungen dieses Salzes aufhebt.

„Sind die vorstehenden Schlüsse richtig, so wird bald die Wissenschaft eine neue analytische Methode von ausserordentlicher, die Spektralanalyse übertreffender Empfindlichkeit besitzen, um solche organische Stoffe, wie Glaubersalz und Magnesiumsulfat, und wahrscheinlich noch andere in der Luft zu entdecken, indem man sich als Reagens übersättigter Lösungen von Glaubersalz, Magnesiumsulfat u. s. w. bedient."

Die ausführliche Abhandlung Violettes erschien 1866 [1]) mit einer Vorbemerkung Pasteurs, der die Priorität dieser Untersuchungen denen von Gernez gegenüber zugleich mit der Unabhängigkeit des letzteren feststellt.

Die Abhandlung beginnt mit einer ziemlich unvollständigen Geschichte des Gegenstandes und mit einer (unrichtigen) Darlegung, durch welche der Autor einen wesentlichen Unterschied zwischen der Übersättigung und der Überkaltung feststellen will. Er führt einige Versuche mit überkaltetem Wasser an, denen zufolge die Erstarrung in einem zugeschmolzenen Gefässe zwar nicht durch leichte Bewegungen, wohl aber sicher durch das Anstossen eines geschlossenen Glasstabes hervorgebracht wird. Übersättigte Salzlösungen lassen sich dagegen beliebig erschüttern, ohne dass Krystallisation eintritt (siehe weiter unten).

Eine irrtümliche Mitteilung von Terreil bezüglich des Erkaltungsganges von Glaubersalzlösungen hat ferner Violette zu entsprechenden Versuchen veranlasst, die einen weiteren Teil seiner Abhandlung einnehmen; sie können hier übergangen werden. Erst im vierten Kapitel seiner Arbeit kommt er auf die Hauptfrage.

Zunächst zeigt er gegen Gay-Lussac (S. 711), dass die Krystallisation einer übersättigten Glaubersalzlösung nicht durch das Einleiten

[1]) Ann. scientif. de l'école [illegible] 866.

irgend welcher fremder Gase hervorgerufen wird. Wasserstoff, Kohlendioxyd, Stickoxyd und Schwefelwasserstoff, kalt entwickelt, wurden mit dem gleichen negativen Ergebnis versucht. Ebensowenig wirkten heiss entwickelte Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Äthylen, Leuchtgas. Endlich waren auch leicht lösliche Gase, wie Ammoniak und Chlorwasserstoff ohne Wirkung. Einige dieser Gase wirkten auf Verunreinigungen, die in den Glaubersalzlösungen enthalten waren, und brachten Niederschläge hervor; auch diese verursachten keine Ausscheidung des Salzes.

Eine zweite Versuchsreihe diente dazu, die Unwirksamkeit fremder Flüssigkeiten nachzuweisen. Waren die erforderlichen Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung des Eintrittes der Aussenluft eingehalten, und

Fig. 130.

waren die untersuchten Flüssigkeiten vor dem Versuche erhitzt und gegen die Luft geschützt erkaltet, so konnte in keinem Falle Krystallisation erzielt werden. Beim Alkohol wurde die von Löwel (S. 719) angegebene Entstehung des Salzes mit 7 Wasser beobachtet.

Waren die Flüssigkeiten nach dem Erhitzen der Luft ausgesetzt geblieben, so brachten sie oft die Erstarrung hervor. Ausnahmen bilden nur das Wasser und wässerige Flüssigkeiten aller Art. Auch das Verfahren, eine übersättigte Lösung dadurch gegen Krystallisation zu schützen, dass man sie mit Olivenöl übergiesst, ist keineswegs sicher; in offenen Gefässen pflegen so geschützte Lösungen in 24 Stunden zu erstarren.

Zu seinen Versuchen über den Einfluss fester Körper bediente sich Violette, um völlig sichere Ergebnisse zu erlangen, eines Apparates, der hier wiedergegeben werden soll, um ein Bild von der Sorgfalt zu geben, mit der die Untersuchung ausgeführt worden ist. A ist eine Röhre aus Platin, die im Gasofen C glühend gehalten werden kann. Darauf folgt

ein U-Rohr von 1 m Länge, gleichfalls aus Platin, das mit Bimstein gefüllt ist; je nachdem man mit feuchter oder trockener Luft arbeiten will, ist der Bimstein mit Wasser oder Schwefelsäure benetzt. R ist ein T-Stück mit drei Hähnen, das einerseits zur Luftpumpe W führt, andererseits zu einem kleinen U-Rohr, Y, das durch einen Gummischlauch mit dem U-Rohr I verbunden ist; dieses liegt in einem Bade, durch welches man es auf jede beliebige Temperatur bringen kann, und dient zur Aufnahme des Körpers, mit dem experimentiert werden soll.

Der Kolben X mit der übersättigten Lösung ist mit einem Vierwegrohr K aus Metall verbunden, dessen drei oberen Arme einerseits mit I, andererseits mit einem ähnlichen U-Rohr P und drittens mit einem am Ende verschlossenen Gummischlauch ST vereinigt sind. P dient dazu, eine Kontrollprobe des festen Körpers aufzunehmen. Der weite Gummischlauch ST nimmt die abgebrochenen Stücke von den ausgezogenen Hälsen der Kolben X auf, denn die Versuche sind derart angeordnet, dass der Probekolben X in zugeschmolzenem Zustande mit den übrigen Apparaten verbunden, und erst unmittelbar vor dem Versuche durch Abbrechen der Spitze geöffnet wird.

Die Versuche werden ausgeführt, indem der Apparat nach sorgfältigem Waschen und Erhitzen zusammengesetzt wird; die zu untersuchenden Proben kommen in kurze Stücke Glasrohr und diese in das U-Rohr I. Dort unterwirft man sie den beabsichtigten Einflüssen, wobei man die etwa abzuleitende Luft in A ausglühen kann. Dann wird die Spitze des Kolbens X abgebrochen, und der Kontrollkörper aus P hineingebracht, wozu die abgebrochene Spitze erst nach ST befördert werden muss; ist der Versuch gelungen, so darf keine Erstarrung eintreten. Schliesslich bringt man den zu untersuchenden Körper aus I in den Kolben und beobachtet den Erfolg.

Es ergab sich, dass kein einziger Körper von den 35 untersuchten, die von verschiedenster Art waren, nach dem Erhitzen auf 100° die Krystallisation hervorrief. Dazu bemerkt der Autor: „So minutiöse Vorsichtsmassregeln sind nicht immer notwendig; doch habe ich erst, seit ich sie anwendete, übereinstimmende Ergebnisse erhalten." So werden Fälle beschrieben, wo in ganz aus Glas geblasenen Apparaten doch Krystallisation eintrat, die sich aber auf einen fast mikroskopischen Spalt im Glase zurückführen liessen, durch welchen die Krystallisation von aussen eingedrungen war. Ebenso sind Korkstopfen trügerisch, da durch ihre Poren zwar langsam, aber doch fast regelmässig sich die Krystallisation fortpflanzt.

Um andererseits zu beweisen, dass wirklich das Salz mit 10 Atomen Krystallwasser, und nicht irgend ein Stoff, den er aus der Luft aufgenommen haben konnte, die Krystallisation bewirkt, diente die Erfahrung, dass bei einer Temperatur unter —8° dies Salz in einer übersättigten Lösung freiwillig entsteht. Die Lösung wurde deshalb in den Kolben B (Fig. 131) gebracht, dessen Hals nach unten gebogen war, und nach dem Sieden zugeschmolzen wurde. Durch Neigen wurde etwas von der Lösung nach AE befördert und dort durch eine Kältemischung zum Erstarren gebracht, während die Biegung bei C erhitzt wurde, um das

Fig. 131.

Fortschreiten der Krystallisation zu verhindern. Nachdem alles Zimmertemperatur angenommen hatte, blieb der Zustand unverändert, bis man durch Umlegen des Kolbens seinen Inhalt mit den Krystallen bei E in Berührung brachte: dann fand sofort Erstarrung statt. Da die Krystalle seit ihrer Entstehung nur mit ihrer Mutterlauge in Berührung gewesen waren, ist der Beweis erbracht, dass nur die Substanz des Glaubersalzes, und nicht irgend ein fremder Stoff die Krystallisation bewirkt hat.

Die weiteren Versuche, durch welche Violette beweist, dass kein physikalisches, chemisches oder physiologisches Agens mit Ausnahme von festem Glaubersalz (und einer Temperatur unter —8°) die Krystallisation bewirkt, brauchen nicht im einzelnen dargelegt zu werden. Wichtiger sind seine Versuche darüber, dass die Luft nicht immer die Eigenschaft besitzt, die Erstarrung hervorzubringen. Insbesondere ist die von Löwel (S. 723) angenommene Reibung nicht nötig, um die Luft steril zu machen. Es genügt, dass die Luft, die mit der übersättigten Lösung in Berührung kommt, vorher etwa 24 Stunden in Ruhe gewesen ist, und auch durch den Versuch nicht erheblich in Be-

wegung gesetzt wird. Ferner ist die Luft auf dem Lande meist steril; werden Kolben mit der überkalteten Lösung im Freien geöffnet, so bleiben sie oft unverändert. Dabei sind allerdings Vorsichtsmassregeln erforderlich. Auf dem Lande angekommen, versenkte der Beobachter zunächst die Kolben in grosse Gefässe mit Wasser, nachdem die Spitze mit einem befeuchteten Glasmesser eingeritzt war. Dann wechselte er die Kleider, begab sich mit dem nassen Kolben und einer Zange zum Abbrechen, die bis zum Augenblicke des Versuches unter Wasser lag, an einen freien Ort, hielt den Kolben über Kopfhöhe vom Winde abgewendet und brach die Spitze ab; die Öffnung wurde dann mit Klebwachs verschlossen, das gleichfalls unter Wasser aufbewahrt worden war. Auf diese Weise wurden von 287 geöffneten Kolben 132 erhalten, die nicht unmittelbar krystallisierten, und von denen die Mehrzahl[1]) auch nach Jahren noch unverändert geblieben war.

Geht aus diesen Versuchen schon mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Staub der Luft die Ursache der Krystallisation ist, so wurde doch unmittelbar bewiesen, dass der in einem Asbestpfropf aufgefangene Staub in der That die Wirkung besitzt. Dem Asbest kann die Wirkung, die er im gewöhnlichen Zustande meist hat, leicht durch Erhitzen genommen werden. Wurde geglühte Luft durch den Pfropfen geleitet, so wurde dieser nicht wirksam.

Ein mit wirksamem Staub beladener Pfropfen wurde durch Chlor oder Bromdämpfe nicht unwirksam gemacht, auch andere Gase waren ohne Einfluss. Von flüssigen Stoffen machte Wasser den Staub unwirksam, dagegen liess Äthyl- und Amylalkohol, sowie Äther ihn unverändert. Eine Temperatur bis 33·5° liess ihn gleichfalls unverändert, bei 34° verlor er aber seine Wirksamkeit.

Es geht hieraus hervor, dass es sich um einen festen, in Wasser löslichen, in Alkohol und Äther unlöslichen Stoff handelt, der sich bei 34° verändert. Dies sind alles Eigenschaften, die dem Natriumsulfat zukommen.

Ein Zufall im Zusammentreffen dieser Kennzeichen ist dadurch ausgeschlossen, dass die gleichfalls, nur spärlicher, in der Luft vorhandene Ursache, welche übersättigte Magnesiumsulfatlösungen zum Erstarren bringt, die entsprechenden, dem krystallisierten Magnesiumsulfat zukommenden Eigenschaften besitzt. Insbesondere wird er nicht durch eine niedrige Temperatur zerstört, sondern er bedarf dazu, ebenso wie das Salz, einer Temperatur von 108°.

[1]) Die mit Klebwachs verschlossenen Kolben wurden bald darauf im Laboratorium luftdicht zugeschmolzen.

Zum Schlusse versäumt Violette nicht, wieder auf die Anwendbarkeit der übersättigten Lösungen als analytische Kennzeichen von einer Feinheit, welche die der Spektralanalyse übertreffe, aufmerksam zu machen. Dieser Hinweis ist sehr wohl begründet, und ist auch von allen späteren Autoren über den Gegenstand wiederholt worden; indessen hat ihn keiner ins Praktische zu übersetzen versucht.

134. **Arbeiten von Gernez.** Infolge eines Zusammentreffens, wie solche in der Wissenschaft nicht selten sind, legte in derselben Sitzung der Pariser Akademie D. Gernez[1]) eine Abhandlung vor, die zu genau den gleichen Schlüssen kam. Es wurden folgende Thatsachen bewiesen:

1. Die Krystallisation übersättigter Glaubersalzlösungen wird durch das Hineinfallen eines festen Körpers bewirkt. Denn die Krystallisation erfolgt um so schneller, je breiter der Querschnitt der nach oben freien Fläche der Lösung ist; in offenen Schalen tritt die Krystallisation früher ein, als in Kolben, und in diesen um so später, je enger der Kolbenhals ist. Stellt man den Kolben schräg, oder bedient man sich einer Retorte mit abwärts gerichtetem Halse, so tritt keine Krystallisation ein. Alle Hilfsmittel, welche Pasteur[2]) angegeben hatte, um den Zutritt von organischen Keimen zu fäulnisfähigen Flüssigkeiten zu verhindern, erweisen sich auch wirksam, um die Krystallisation des Glaubersalzes auszuschliessen.

2. Der die Krystallisation hervorrufende Stoff ist in Wasser löslich. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser konnten 1500 Liter Luft durch die übersättigte Lösung geleitet werden, ohne dass sie krystallisierte. Ebenso konnte eine Lösung, die vorsichtig mit Wasser überschichtet war, nicht durch sonst aktive feste Körper zum Erstarren gebracht werden, wenn diese zuerst durch die Wasserschicht geführt wurden. Ein kleiner hineingeworfener Krystall von Glaubersalz löste sich zuerst beim Falle durch die Wasserschicht etwas auf; gelangte aber noch ein Teil in die Lösung, so bewirkte dieser gleichfalls sofort Krystallisation.

3. Die aktiven Körper verlieren diese Eigenschaft durch Erwärmen. Die Thatsache ist bereits von Ziz festgestellt und von Löwel bestätigt worden.

4. Die Luft, welche Krystallisation bewirkt, enthält Natriumsulfat. Dies wurde an dem Waschwasser aus dem Versuch 2 festgestellt, welches die Reaktionen auf Natrium und auf Schwefelsäure

[1]) Compt. rend. **60,** 833. 1865. Die ausführliche Abhandlung findet sich gleichzeitig mit der von Violette in den Ann. sc. de l'école norm. sup. **3,** 167. 1866.

[2]) Ann. chim. phys. (3) **44,** 5. 1862. — Klassiker Nr. **43.**

gab; ebenso verhielt sich der wässerige Auszug von Staub, auch wenn dieser ausserhalb des Laboratoriums gesammelt worden war.

Gernez hat dann 220 verschiedene Stoffe darauf untersucht, ob sie Glaubersalzlösungen zum Erstarren bringen, und hat unter ihnen 39 wirksam gefunden. Von diesen waren 18 unlöslich; diese verloren ihre Eigenschaft beim Waschen mit Wasser und Trocknen unter Ausschluss von Staub. Auch reagierte das Waschwasser auf Natrium und Schwefelsäure. Die übrigen löslichen Stoffe wurden umkrystallisiert und verloren dadurch gleichfalls ihre Fähigkeit. Dies legt den Schluss nahe, dass sie alle geringe Mengen Glaubersalz enthalten hatten, das durch die Behandlung entfernt wurde.

Gernez zeigt dann, dass die Gegenwart des Glaubersalzes in der gewöhnlichen Luft nicht unwahrscheinlich ist, da das Natrium ungemein verbreitet ist, und durch die Verbrennung der Steinkohle in den Städten beständig schweflige Säure gebildet wird, die in der Luft in Schwefelsäure übergeht. So genügt auch von der Laboratoriumsluft gewöhnlich ein Bruchteil eines Liters, um die Krystallisation zu bewirken, wenn man sie in Blasen durch die Lösung leitet; auf dem Lande dagegen können oft 60 bis 80 Liter durchgeleitet werden, bevor sich eine Wirkung zeigt.

Dies Ergebnis hat Gernez[1]) später auch dadurch erhärtet, dass er aus dem Staub der Städte durch Ausziehen mit Wasser Natriumsulfat in Krystallen herstellte. Durch die ausschliessliche Anwendung von Geräten aus Platin hat er die in dem Natriumsulfatgehalt mancher Glassorten liegende Fehlerquelle ausgeschlossen.

Auch Gernez verfehlt nicht, zum Schluss auf die analytische Anwendung der Erscheinung zur Entdeckung geringster Stoffmengen hinzuweisen und erwähnt, dass er zu seinen Versuchen durch Pasteurs Studien über die sogenannte Generatio spontanea angeregt worden sei, dessen Assistent hierbei er gewesen ist.

In einer zweiten Mitteilung[2]) beschreibt Gernez weitere Versuche, zunächst solche mit Natriumacetat, das gleichfalls sehr leicht übersättigte Lösungen bildet, aber im Gegensatz zum Glaubersalz nur schwer an der Luft krystallisiert. Auch erwies sich Staub, der an verschiedenen Orten ausserhalb des Laboratoriums gesammelt worden war, unwirksam. Dagegen ist Ammoniumnitrat ungemein verbreitet, wohl noch verbreiteter, als Glaubersalz.

Die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu geben, fand Gernez sehr häufig; ausser den bekannten Salzen erwähnt er noch Natriumphosphat,

[1]) Compt. rend. **61**, 289. 1865.
[2]) Compt. rend. **60**, 1027. 1865.

-borat, -hyposulfit, Kaliumarseniat, Ammoniumacetat, -nitrat, -oxalat und -phosphat, ferner die Sulfate des Eisens, Zinks, Kupfers und ihre Doppelsalze mit Kaliumsulfat, Berylliumsulfat, Urannitrat, Kupferchlorid, Citronensäure und Kalium-Natriumtartat. Mehrere von ihnen wurden in gleicher Weise wie Glaubersalz auf die Wirkung fremder Salze untersucht, immer aber ergab sich, dass nur die eigenen Krystalle wirksam waren, und wenn andere Salze sich wirksam zeigten, dies an einer Verunreinigung mit dem entsprechenden Salze lag.

135. **Polemik.** Die von Violette, Gernez und übereinstimmend auch bald darauf von Lecocq de Boisbaudran (s. w. u.) entwickelte Anschauung über die Krystallisation der übersättigten Lösungen ist nicht ohne Widerspruch geblieben. Auf einige Einwürfe antwortete Gernez[1]), indem er die erforderlichen Vorsichtsmassregeln entwickelte, die man beobachten muss, um Krystallstäubchen zu vermeiden. Sie haften, wenn man mit dem Salze gearbeitet hat, an den Händen, in den Kleidern und an allem Gerät, und verbreiten sich bei der geringsten Bewegung. Ist das Salz schwer in kaltem Wasser löslich, so wird es von den Oberflächen, an denen es sich befindet, durch einfaches Abwaschen mit Wasser nicht entfernt; ein Stab von Kupfer oder Eisen, an dem Alaun krystallisiert war, musste mit siedendem Wasser gewaschen werden, oder einige Stunden in kaltem Wasser verweilen, um inaktiv zu werden[2]).

Ferner enthalten Stoffe, wie Alkohol und Öl immer Staub, und in diesem auch oft Glaubersalz. Ist dies der Fall, so bringen sie eine übersättigte Lösung zum Erstarren. Dem Öl, das diese Eigenschaft hat, kann man sie durch Ausschütteln mit Wasser nehmen.

Es ist daher nicht nötig, auf die Einwände der Gegner näher einzugehen, da sie sich zum Teil schon aus dem Früheren erledigen, zum Teil unmittelbar unrichtig sind. Die untenstehenden Nachweise werden es dem Leser erleichtern, erforderlichenfalls jene Erörterungen im einzelnen zu verfolgen[3]).

---

[1]) Compt. rend. **61**, 71. 1865.

[2]) Aus eigener Erfahrung, die ich machte, bevor ich diese Bemerkung kannte, kann ich dies bestätigen. Eine Reibschale aus Achat, die zum Reiben eines Gemisches von Quarzpulver und Alaun gedient hatte, war hernach mehrmals durch Ausspülen mit reinem Wasser und Trocknen mit Filtrierpapier gereinigt worden; trotzdem teilte sie allen darin verriebenen Stoffen die Eigenschaft mit, eine übersättigte Alaunlösung zum Krystallisieren zu bringen, und verlor sie erst nach wiederholter energischer Reinigung.

[3]) Terreil, Compt. rend. **51**, 506. 1860. — Gernez, Compt. rend. **61**, 847. 1861. — Jeannel, Compt. rend. **61**, 412. 1865 und **62**, 37. 1866. — Dubrunfaut, Compt. rend. **68**, 916 und 1218. 1869. — Lecocq de Boisbaudran, Compt. rend.

Insbesondere hat Tomlinson gegen die Theorie, dass die Krystallisation der übersättigten Lösungen nur durch Keime des gleichen oder eines isomorphen Stoffes (S. 741) bewirkt wird, eine andere des Inhaltes aufgestellt, dass „unreine“ Oberflächen, insbesondere dünne Fettschichten, diese Wirkung haben, und hat sie in unzähligen Abhandlungen[1]) immer wieder verteidigt. Von verschiedenen Autoren wurde diese Ansicht als irrig erwiesen, am ausführlichsten von A. Liversidge[2]). Obwohl selbst seine anfänglichen Gesinnungsgenossen, z. B. Mensbrugghe, sich von der Unhaltbarkeit dieser „Nucleus“-Theorie überzeugen liessen, war dies bei ihm selbst nie der Fall. Wegen der Breite, mit welcher diese Angelegenheit seinerzeit erörtert worden ist, musste sie hier wenigstens in einigen Worten erwähnt werden. Eine ähnliche Arbeit, wie die von Liversidge wurde etwas später von J. G. Greenfell[3]) veröffentlicht. Die Ergebnisse waren dieselben, so dass die Erwähnung genügt.

136. **Die Schlussarbeit von Gernez.** Einigermassen den Abschluss seiner Arbeiten über übersättigte Lösungen bringt eine Mitteilung von Gernez[4]) aus dem Jahre 1875. Er spricht darin wiederholt den Unterschied zwischen den übersättigten Lösungen, die freiwillig nicht erstarren, sondern nur auf Berührung mit einem gleichartigen Krystall, und denen aus, in denen auch eine Krystallisation durch Reiben, Erschüttern und dergleichen hervorgerufen werden kann. Und zwar schreibt er diese Verschiedenheit nicht etwa einem verschiedenen Übersättigungsgrade zu, sondern sieht sie als mit der Natur der gelösten Substanz verknüpft an. Zur ersten Klasse rechnet er das Sulfat, Acetat und Thiosulfat des Natriums, die Alaune, Calciumnitrat, Bleiacetat. „Die anderen, wie salpetersaures und phosphorsaures Ammoniak, saures Kaliumacetat, Chlor- und Bromcalcium, Chlormagnesium, Chloralhydrat u. a., deren Lösungen sich wie überkaltete Schmelzen verhalten, krystallisieren, wenn man eingeführte harte Körper gegen einander reibt.“

Ferner wird hervorgehoben, dass die Überkaltung solcher Lösungen, die in der Hitze gesättigt sind, nicht unter eine gewisse, von der Natur

---

68, 1052 und 1329. 1869. — Margueritte, Compt. rend. **68**, 1110 und 1329. 1869. — Tomlinson und van der Mensbrugghe, Compt. rend. **75**, 254. 1872; ausf. Phil. Mag. (4) **44**, 223. 1872; Compt. rend. **76**, 45 und 874. 1873. — Gernez, Compt. rend. **75**, 1705. 1872; **76**, 566. 1873. — Violette, Compt rend. **76**, 171 und 713. 1873. — L. G. de Coppet, Compt. rend. **76**, 434. 1873.

[1]) Zusammengefasst Phil. Trans. 158 und 161.

[2]) Phil. Mag. **45**, 67. 1873.

[3]) Proc. Roy. Soc. **25**, 124. 1876.

[4]) L'Institut 228. 1875.

des Stoffes bestimmte Temperatur gelingt; doch hängt diese von dem Grade der Übersättigung ab, was mit der obigen Einteilung einigermassen in Widerspruch steht.

Die Möglichkeit, übersättigte Lösungen herzustellen, ist sehr verbreitet. Gernez zählt 27 Salze auf, von denen diese schon früher bekannt war, und vergrössert die Liste auf über 100 Stoffe. Da das Verzeichnis für manche Zwecke nützlich sein kann, soll es hier wiedergegeben werden. Es sind Stoffe, von denen man leicht übersättigte Lösungen herstellen kann.

Acetat von Ammonium, Baryum, Kadmium, Kobalt, Magnesium, Mangan, Blei, Natrium, Strontium, Zink, saures Kaliumacetat.

Nitrat von Ammonium, Silber, Calcium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Strontium, Uran, Zink.

Nitrit von Blei, Kalium.

Arseniat von Kalium, Natrium.

Benzoat von Kalium, Ammonium.

Borat von Ammonium, Natrium.

Carbonat von Natrium.

Chlorat von Silber, Baryum, Natrium, Strontium.

Chlorid von Antimon, Baryum, Kadmium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Eisen.

Nitrat von Ammonium, Kalium, Natrium.

Chromat von Natrium; Kaliumbichromat.

Formiat von Natrium, Strontium.

Hydrat von Baryum, Strontium, Chloral.

Thiosulfat von Ammonium, Calcium, Natrium.

Hyposulfat von Natrium.

Molybdat von Ammonium.

Oxalat von Ammonium.

Phosphat von Ammonium, Natrium-Ammonium, Natrium; Natriumpyrophosphat.

Phosphit von Natrium.

Seleniat von Natrium.

Sulfat von Kobalt, Kupfer, Eisen, Beryllium, Magnesium, Nickel, Natrium, Zink; Ammonium-Eisen, Ammonium-Magnesium, Kalium-Nickel, Zink-Magnesium; Kaliumbisulfat, Kalium-, Ammonium-, Thallium- und Natrium-Alaun von Aluminium, Chrom und Eisen.

Sulfit von Natrium; Ammoniumbisulfit.

Sulfhydrid von Kalium, Natrium.

Sulfantimoniat von Natrium.

Tartrat von Ammonium, Natrium, Antimon-Kalium, Antimon-Ammonium, Natrium-Ammonium, Natrium-Kalium, Natrium-Thallium.
Citronensäure, Paraweinsäure.
Mannit, Milchzucker, Rohrzucker.

Als Anwendung der beobachteten Erscheinungen empfiehlt Gernez die zur Hervorrufung von Krystallisation in syrupförmigen Mutterlaugen oder „Schmieren". Sind fertige Krystalle nicht vorhanden, so erhält man häufig welche, wenn man einen kleinen Teil der Masse auf möglichst niedrige Temperatur abkühlt. In anderen Fällen kann man sich durch isomorphe Krystalle helfen; so brachte er das als unkrystallisierbar angesehene Magnesiumacetat durch Einsäen von Baryumacetat zum Krystallisieren.

137. **Arbeiten von Lecocq de Boisbaudran.** Zu ganz gleichen allgemeinen Resultaten, wie die genannten beiden Forscher gelangte etwas später Lecocq de Boisbaudran[1]), der einige neue und interessante Thatsachen den bekannten hinzufügte. Insbesondere ermittelte er, dass nicht nur Krystalle des gelösten Salzes die Übersättigung aufheben können, sondern auch isomorphe Krystalle. Indessen ist dazu unter Umständen ein höherer Grad der Übersättigung erforderlich, der ausserdem mit der Natur des isomorphen Krystalls veränderlich ist. So krystallisierte eine übersättigte Lösung von Nickelsulfat bei der Berührung mit Zinksulfat, nicht aber mit Ferrosulfat; als die Lösung durch Verdunsten stärker gemacht wurde, brachte auch das letztere Salz die Ausscheidung von Krystallen hervor. Auch ergab sich, dass aus der übersättigten Lösung je nach der Form des berührenden Krystalls verschiedene Formen des Nickelsulfats anschossen; so gab Kupfersulfat (das triklin mit 5 Wasser krystallisiert) kurze, dicke Krystalle von Nickelsulfat, während Magnesiumsulfat oder gewöhnliches Nickelsulfat lange, feine Nadeln gab[2]).

Ferner wurde festgestellt, dass nicht nur durch Erkalten heissgesättigter Lösungen sich übersättigte Lösungen erhalten lassen, sondern auch durch andere Vorgänge, wie das Zusammenbringen der Komponenten, aus denen sich der fragliche Stoff erst bildet, sowie durch Verdunstenlassen ungesättigter Lösungen unter Schutz gegen hinein-

[1]) Compt. rend. **63**, 95. 1866; ausführlich Ann. chim. phys. (4) **9**, 173. 1866.
[2]) [illegible] (Compt. rend. **63**, 843. 1866) fand gleichzeitig, dass eine über[illegible] traubensaurem Natriumammoniak beim Berühren mit einem [illegible]nsauren Salzes nur rechtes Salz auskrystallisieren lässt, und [illegible]es linken Krystalls; das rechte Salz ist unwirksam gegen [illegible]s linken, und umgekehrt.

fallende Krystallisationskeime. Letztere Thatsache war indessen damals nicht mehr neu, denn sie ist schon von Löwel (S. 721) vielfach beobachtet worden. Allgemein wird man sagen können, dass alle Mittel, welche zur Erzeugung von Lösungen oder zur Vermehrung ihrer Konzentration führen, auch übersättigte Lösungen ergeben, wenn man Krystallkeime ausschliesst.

Wichtig ist eine Unterscheidung, welche hier klar auftritt. Es giebt übersättigte Lösungen, welche auch ohne das Hinzutreten von Keimen freiwillig krystallisieren, und andere, welche dies nur bei Gegenwart und unter dem Einflusse von Keimen thun. Und zwar sind die ersteren immer die stärker übersättigten, so dass man aus Lösungen, die freiwillig nie krystallisieren, sowohl durch Abkühlen, wie durch Verdunsten solche erhalten kann, die das thun. Der Grad der dauernden Übersättigung ist demnach begrenzt, und diese Grenze ist je nach der Natur des gelösten Stoffes sehr verschieden.

In Berichtigung verbreiteter Irrtümer stellt Lecocq de Boisbaudran ferner fest, dass die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden, eine allgemeine Eigenschaft der Salze (und aller löslichen Stoffe) ist, und keineswegs, wie gelegentlich behauptet worden war, auf solche Salze beschränkt, welche wasserhaltig krystallisieren.

Für die Bildung übersättigter Lösungen auf chemischem Wege giebt Lecocq de Boisbaudran einige hübsche Beispiele. So brachte er im geschlossenen Raume Lösungen von Natron und Schwefelsäure zusammen und erhielt übersättigte Glaubersalzlösungen; ebenso stellte er Alaunlösungen durch Zusammenbringen von Aluminiumsulfat- und Kaliumsulfatlösungen her. Wenn er sorgfältig Krystallkeime ausgeschlossen hatte, krystallisierten diese Lösungen niemals, dagegen sofort, wenn ein fertiger Krystall eingesät wurde.

138. **Isomorphe Salze.** Die oben angedeuteten Verhältnisse bei isomorphen Salzen sind in der Folge[1]) von Lecocq de Boisbaudran sehr eingehend studiert worden, und haben zu interessanten Ergebnissen geführt.

Die Thatsache, dass der Übersättigungszustand einer Salzlösung nicht nur durch Keime des vorhandenen Salzes, sondern auch durch solche eines isomorphen Salzes aufgehoben werden kann, ist wohl schon früher von Gernez erwähnt worden, doch verdanken wir erst Lecocq de Boisbaudran den Nachweis der grossen Mannigfaltigkeit der

[1]) Ann. chim. phys. (4) 18, 246. 1869.

hier auftretenden Verhältnisse, und eine entsprechende Belehrung über die relative Beständigkeit und die gegenseitigen Umwandlungen der verschiedenen möglichen Formen.

Die Untersuchungen bezogen sich auf die Salzgruppe, die man unter dem Gattungsnamen der Vitriole zusammenfasst. Diese Sulfate der zweiwertigen Schwermetalle, denen sich noch Magnesiumsulfat anschliesst, können je nach Umständen in fünf verschiedenen Formen krystallisieren, die sich durch ihr Krystallsystem und teilweise durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Und zwar giebt es folgende Formen:

1. Trikline mit 5 Wasser = T 5. Typus Kupfervitriol.
2. Monokline mit 6 Wasser = M 6. Typus Kobaltvitriol bei 50°.
3. Quadratische mit 6 Wasser = Q 6. Typus Nickelvitriol.
4. Monokline mit 7 Wasser = M 7. Typus Eisenvitriol.
5. Rhombische mit 7 Wasser = R 7. Typus Zinkvitriol.

Der Kürze wegen sollen in der Folge die verschiedenen Formen mit den angegebenen Abkürzungen T 5, M 6 u. s. w. bezeichnet werden.

Die allgemeine Erscheinung, die sich herausstellte, ist die, dass eine übersättigte Lösung eines der Vitriole im allgemeinen im stande ist, in jeder der genannten Formen zu krystallisieren, wenn man einen beliebigen Krystall dieser Form einsät. Die verschiedenen Formen sind aber von verschiedener Löslichkeit, und demgemäss von verschiedener Beständigkeit. Die unbeständigste Form ist gleichzeitig die löslichste, was in der Natur der Sache liegt. Eine gegebene übersättigte Lösung kann daher in Bezug auf eine oder einige der weniger löslichen Formen übersättigt sein, in Bezug auf andere löslichere dagegen ungesättigt. Dies zeigt sich darin, dass die den ersteren entsprechenden isomorphen Krystalle beim Einsäen wachsen, während die anderen sich auflösen.

Es trifft im allgemeinen nicht zu, dass man alle fünf Formen an einem und demselben Salz herstellen kann. Die Grenze ist dadurch gegeben, dass die Konzentrationen, für welche die Lösung in Bezug auf eine leichtlösliche Form gesättigt oder übersättigt wäre, bereits im labilen Gebiete für ein weniger lösliches Salz (das keineswegs das schwerlöslichste zu sein braucht) liegen, so dass sich deren Krystalle freiwillig bilden, bevor die erforderliche Konzentration für jene erreicht wird.

Hat man in einer Lösung Krystalle von gewisser Form erzeugt, und lässt solche von grösserer Beständigkeit oder geringerer Löslichkeit in derselben Lösung entstehen, so zeigt sich diese zunächst in Bezug auf diese zweite Form übersättigt und scheidet gleichgeformte Krystalle aus. Dann aber werden auch die vorhandenen Krystalle der

löslicheren Form angegriffen und gehen in solche der beständigeren, gewöhnlich unter Trübwerden, zuweilen unter Zerfallen, über. Auf solche Weise kann man folgeweise eine Krystallart von der anderen aufzehren lassen, bis schliesslich die schwerstlösliche und beständigste vorhanden ist.

Was die einzelnen Ergebnisse anlangt, so wurden zunächst beim Kupfervitriol die Formen Q 6, M 7 und T 5 der Reihe nach erhalten, indem Q 6 die löslichste und unbeständigste, T 5 die wenigstlöslichste und beständigste Form ist; die letztere ist ja die, in der Kupfervitriol fast allein bekannt ist. Es ist bemerkenswert, dass die Reihenfolge der Beständigkeit keineswegs mit der Reihenfolge der Wassergehalte zusammentrifft. Bei den mannigfaltigen Kreuzungen, die sich für die Löslichkeitskurven als Funktionen der Temperatur voraussehen lassen, ist aber in der That eine Übereinstimmung beider Reihen nicht zu erwarten, da, wenn sie bei einer Temperatur vorhanden ist, sie bei anderen nicht bestehen bleiben kann. Die Formen M 6 und R 7 waren nicht zu erhalten.

Auf die eingehende Schilderung der Darstellung, des Verhaltens und der Analyse der verschiedenen Formen, die mancherlei Interessantes enthält, kann hier nur verwiesen werden; nur mag die Angabe Erwähnung finden, dass eine freiwillige Umwandlung eines beständigen Salzes am sichersten dadurch vermieden werden kann, dass man es mit einer Flüssigkeit in Berührung lässt, die es, wenn auch nur in ganz geringem Masse, löst. Man kann also die Mutterlauge abgiessen, wenn man unmittelbar nach dem Auskrystallisieren etwas Wasser zusetzt, und den Rest durch verdünnten Weingeist von allmählich zunehmendem Gehalt verdrängen.

Vom Eisenvitriol wurden die Formen T 5, R 7, M 6, M 7 in der angegebenen Reihenfolge erhalten, während Q 6 nicht gewonnen werden konnte. Kobaltvitriol gab R 7, M 6, M 7, Magnesiumsulfat Q 6, M 6, M 7, R 7, Zinksulfat dieselbe Reihe, Nickelvitriol M 7, M 6, Q 6, R 7. Wie man sieht, folgen die verschiedenen Typen keineswegs immer in derselben Reihenfolge, so dass man nicht von beständigeren oder weniger beständigeren Krystallformen der Vitriole im allgemeinen sprechen darf. Dies lässt sich auch wegen des verschiedenen Einflusses der Temperatur auf die Löslichkeit einsehen.

Wie Lecocq de Boisbaudran bemerkt, ist die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Formen aus derselben übersättigten Lösung auskrystallisieren, keineswegs parallel mit der Ordnung ihrer Beständigkeit, indem oft gerade das unbeständigere Salz schneller auskrystallisiert.

Ebenso sind die Salze, die sich unter gegebenen Umständen freiwillig bilden, nicht immer die unter diesen Verhältnissen beständigsten[1]).

139. **Gemische zweier Vitriole.** Während es bei den reinen Sulfaten in keinem Falle gelungen war, alle sieben Formen zu erhalten, war dies bei Gemischen zweier Sulfate allerdings möglich, indem als weitere Veränderliche das gegenseitige Verhältnis der beiden Bestandteile dazukommt, welche die Umstände günstig zu gestalten gestattet.

Hat man zwei Salze, deren beständigste Formen gleich sind, so brauchen doch die weniger beständigen nicht die gleiche Reihenfolge zu haben. So haben Nickel- und Zinksulfat beide als beständigste Form bei Zimmertemperatur R 7; darauf folgt aber beim Nickel Q 6, beim Zink M 7. Für die Gemische beider Salze lässt sich daher erwarten, dass sie gleichfalls als beständigste Form R 7 haben werden, und dass die nächstbeständige für Krystalle mit vorwiegendem Nickelsulfat Q 6, mit vorwiegendem Zinksulfat M 7 sein wird, und dass es ein zwischenliegendes Gemisch geben wird, bei dem beide Formen gleichbeständig sind. Alle diese Schlüsse konnten durch den Versuch bestätigt werden; insbesondere war eine Lösung, die auf einen Teil Nickelsulfat 2·5 Teile Zinksulfat enthielt, von der Beschaffenheit, dass sie gleich leicht M 7 und Q 6 gab, und dass die eine Form die andere nicht umwandelte. Hier bemerkte der Autor indessen den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht, indem durch eine geringe Änderung derselben die relative Beständigkeit beider Formen umgekehrt wurde.

Die gleiche Lösung bedingt auch gleichzeitig für die Form M 6 neben den beiden genannten eine nahezu gleiche Beständigkeit, die sich mit der Temperatur ändert. Es scheint hier einen interessanten Punkt zu geben, in welchem drei Löslichkeiten gleichzeitig identisch werden.

Bei 13° bis 15° ist die Reihe M 6, M 7, Q 6, R 7 für dieselbe Lösung.

Ist die Reihenfolge der Formen die gleiche bei zwei reinen Salzen, wie das für Zink- und Magnesiumsulfat zutrifft, so zeigen auch alle Gemische dieselbe Reihenfolge.

Neue Verhältnisse treten auf, wenn die beständigen Formen zweier Vitriole nicht die gleichen sind. Es lässt sich zunächst erwarten, dass bei sehr ungleichen Verhältnissen der beiden Bestandteile in den Gemischen der überwiegende dem anderen seine Form „aufzwingen" wird,

---

[1]) Dies geht bereits aus den von Ziz und später von Löwel beobachteten Thatsachen beim Natriumsulfat (S. 717) hervor.

wie das auch stattfindet; die Beständigkeit der übrigen Formen zeigt aber sehr mannigfaltige Verhältnisse.

Kupfer- und Eisenvitriolgemische, die weniger als $^1/_3$ des letzteren enthalten, liefern leichter den Typus T 5, als M 7; beim Verhältnis 5:2 werden beide Formen fast gleich leicht erhalten, und 2:1 ergiebt bei 16° völliges Gleichgewicht. Bei 7:5 ist schon M 7 beständiger geworden, und die Lösung giebt überhaupt nur die beiden Formen M 7 und T 5, ist also formenärmer, als die zusammensetzenden reinen Sulfate. Von dem Verhältnis 1:1 ab wird M 7 vorherrschend und bildet sich freiwillig.

Es wird also durch verhältnismässig wenig Eisenvitriol dessen Form im Gemisch hervorgebracht, während vom Kupfervitriol erst ein grosser Überschuss dessen Form erzwingt. Dies hängt damit zusammen, dass sich M 7 beim Kupfervitriol verhältnismässig leicht erzeugen lässt, während T 5 beim Eisenvitriol sehr unbeständig ist.

Umgekehrt ist in einem Gemische von Kupfer- und Zinksulfat das erstere, welches im wesentlichen die Form bestimmt, da nur bei sehr grossen Überschüssen des Zinksulfats dessen Typus R 7 sich bildet. Ein Gemisch von Kupfer- und Zinksulfat im Verhältnis 7:5 giebt die Formen R 7, Q 6, M 7, T 5 von zunehmender Beständigkeit; ebenso verhält sich ein Gemisch aus gleichen Teilen, nur dass die Leichtigkeit in der Bildung der verschiededen Formen sich etwas verschiebt. Die abgeschiedenen Krystalle enthalten einen grossen Überschuss an Kupfersulfat.

Ganz ähnlich verhalten sich Gemische von Kupfer- und Nickelsulfat; auch hier wirkt wesentlich das Kupfer formbestimmend. Ein Teil Kupfer- auf 9 Teile Nickelsalz giebt die Reihe M 6, M 7, Q 6, R 7. Das Verhältnis 3:1 lässt sämtliche sechs Formen in der Reihe M 6, Q 6, T 5, M 7, R 7 gewinnen. Es ist dies auffällig, da keines der reinen Sulfate (wenigstens bei Zimmertemperatur) die vollständige Reihe giebt. Dabei ist es sehr bemerkenswert, dass der unbeständigste Typus M 6 in sehr konzentrierten Lösungen freiwillig entsteht; auch T 5 entsteht freiwillig. M 7 und R 7 besitzen nahezu die gleiche Beständigkeit.

Wird die Kupfermenge in der Lösung vermehrt, so dass das Verhältnis Nickel:Kupfer = 2:1 wird, so kann man wieder alle fünf Formen erhalten, nur ist die Ordnung der Beständigkeit der beiden letzten Formen umgekehrt. Ausserdem ist der Grad der Beständigkeit der verschiedenen Formen fast derselbe geworden, und auf ihre Reihenfolge hat nicht nur die Temperatur, sondern auch die absolute Konzentration der Lösung einen erheblichen Einfluss.

Wird das Kupfersulfat im Gemische vorwiegend, so treten dessen Formen in der ihnen zukommenden Ordnung auf.

Nickel- und Eisensulfat im Verhältnis 7·3 : 1 gaben die Reihe M 7, M 6, Q 6, R 7; im Verhältnis 7·0 : 2·9 Q 6, M 7, M 7, R 7. Bei etwas weniger Nickel (3 : 2) ist die Ordnung der beiden letzten umgekehrt, und von 5 : 9 ab verhalten sich die Gemische wie reiner Eisenvitriol, nur dass die Leichtigkeit, die verschiedenen Formen zu erhalten, etwas verschieden ist.

In seinen Schlussbemerkungen kommt Lecocq de Boisbaudran auf die freiwillige Bildung einiger Formen zurück, und betont, dass die Neigung dazu namentlich den weniger symmetrischen Formen T 5, M 6 und M 7 zukommt, während die quadratische Form Q 6 und die rhombische R 7 diese Eigenschaft nur undeutlich oder garnicht zeigen; die Natur des Salzes scheint hier hinter den krystallographischen Eigentümlichkeiten zurückzutreten. Ebenso lässt sich allgemein aussprechen, dass die Beständigkeit der verschiedenen Formen bei steigender Temperatur in der folgenden Reihe wächst, wesentlich unabhängig von der chemischen Natur des Sulfats: M 6 und T 5, Q 6, R 7, M 7.

Bezüglich des Umstandes, dass einige Gemische die vollständige Formenreihe geben, während diese bei keinem reinen Salze beobachtet worden ist, wird bemerkt, dass die Bedingung, dass ein Gemisch diese Eigenschaft zeigt, die ist, dass in seinen beiden Bestandteilen sämtliche Formen als möglich vertreten sein müssen. Es findet ein fast additives Zusammenwirken der beiderseitigen Formeigenschaften statt, so dass man mit einiger Sicherheit aus den Eigenschaften der Bestandteile und ihren Gewichtsverhältnissen die der Gemische voraussagen kann. So sind die Verhältnisse beim Kupfer-Nickelvitriol das Ergebnis folgender Formeigentümlichkeiten der Bestandteile:

Kupfervitriol	Typus	Nikelvitriol
Sehr kräftig	T 5	Null
Ziemlich stark	M 7	Ziemlich schwach
Ziemlich schwach	Q 6	Ziemlich stark
Null	R 7	Stark
Null	M 6	Mittelstark

Eine Bestätigung der Ergebnisse von Lecocq de Boisbaudran wurde durch die Versuche von J. M. Thomson[1]) erbracht. Indem dieser unter besonderen Vorsichtsmassregeln übersättige Lösungen von Magnesiumsulfat mit krystallisierten Salzen zusammenbrachte, konnte er feststellen,

[1]) Zeitschr. f. Kryst. **6**, 94. 1881.

dass nur die im strengen Sinne mit einer aus der Lösung möglichen Form isomorphen Stoffe Ausscheidung bewirken. So ergab mit einer übersättigten Lösung von Magnesiumsulfat Zink- und Nickelsulfat mit $7H^2O$ sofort Ausscheidung, $CoSO^4, 7H^2O$; $FeSO^4, 7H^2O$ und $NiSO^4, 6H^2O$ bewirkten die Ausscheidung nach einiger Zeit, während Kalium-Magnesiumsulfat, Glaubersalz, Natriumthiosulfat und Kochsalz ohne Wirkung waren.

Ähnlich verhielt sich Natriumsulfat- und Alaunlösung; insbesondere waren die regulären Krystalle des Chlornatriums und des Magneteisensteins ohne Wirkung, so dass die krystallographische Übereinstimmung der Form nicht genügt, um die Auflösung zu bewirken; vielmehr gehört dazu wirkliche Isomorphie, d. h. die Fähigkeit, Mischkrystalle und regelmässige Überwachsungen zu bilden.

Ameisensaures und valeriansaures Natron, die mit $1H^2O$ krystallisieren, waren auf eine übersättigte Lösung des Natriumacetats (das mit $3H^2O$ krystallisiert) ohne Wirkung. Wenn also eine mit den erstgenannten Salzen isomorphe Form des Natriumacetats mit $1H^2O$ besteht, so ist sie so löslich, dass die in Bezug auf das gewöhnliche Salz übersättigten Lösungen in Bezug auf dieses noch weit von der Sättigung entfernt sind.

140. **Weiteres über das Verhalten isomorpher Salze.** Bezüglich des Verhaltens einer Lösung zu einem isomorphen Salze schilderte Lecocq de Boisbaudran[1]) einige auffallende Erscheinungen, die noch der Nachprüfung und Deutung bedürfen. Es wurde ein Oktaëder von Chromalaun mit einer Schicht von Aluminium-Ammoniakalaun überzogen und in eine Lösung des letzteren gebracht, die schwach alkalisch gemacht worden war, um Würfel an Stelle der Oktaëder zu geben. Durch geringe Zusätze von Wasser oder Temperaturerhöhung liess man eine schwache lösende Wirkung erfolgen; dadurch löste sich der Überzug in Würfelflächen auf, und das Chromalaunoktaëder wurde langsam entblösst. Dieses löste sich nun aber nicht auf, sondern behielt seine Flächen glänzend bei.

Als umgekehrt wieder ein Wachstum des Ammoniakalauns bewirkt wurde, wuchsen nur die stehengebliebenen Reste desselben Alauns weiter, und die Flächen des Chromalauns blieben ohne Änderung.

Der Versuch gelingt nicht, wenn man eine gewöhnliche, sauer reagierende Lösung von Ammoniakalaun anwendet; in dieser löst sich der Chromalaun auf, auch wenn sie in bezug auf den Ammoniakalaun übersättigt ist.

[1]) Compt. rend. 80, 888. 1875.

Als grosse Flächen des Chromalauns freigelegt waren, so wuchs allerdings später Ammoniakalaun darauf, aber nicht wie auf einem isomorphen Krystall, sondern wie auf einem fremden Körper.

In einer bald darauf erfolgenden Mitteilung[1]) ergänzt Gernez seine Beobachtungen dahin, dass auch die verschiedenen Flächen eines und desselben Krystalles von verschiedener Löslichkeit sein können. Ein Krystall von Ammoniakalaun, der keine Würfelflächen trug, wurde in eine basische, sehr schwach übersättigte Lösung desselben Salzes gebracht. Es zeigte sich, dass er allerdings wuchs, aber nur durch Ablagerung an den Oktaëderflächen; seine Dicke nach den Würfelflächen blieb genau dieselbe, während deren Ausdehnung bedeutend zugenommen hatte. Somit war die Lösung bezüglich der Oktaëderflächen übersättigt, bezüglich der Würfelflächen nicht.

Dies erklärt auch die Ausheilung verletzter Krystalle: den künstlichen Bruchflächen gegenüber ist eine Lösung stark übersättigt, die es kaum oder garnicht den gewöhnlichen Flächen gegenüber ist. Alsdann heilt der Krystall aus, ohne dass sich Substanz an den unverletzten Flächen anlagert.

Gernez versucht, dies Verhalten auf ein allgemeines Prinzip zurückzuführen, indem er ausspricht, dass jeder Krystall die Gestalt annimmt, für welche die Substanzmenge, die einer Veränderung unterliegt, ein Minimum ist. Indessen handelt es sich hier nicht um die Stoffmenge, sondern um die Grösse der Oberfläche, und der Krystall nimmt die Gestalt an, für welche bei gegebener Stoffmenge die Oberflächenenergie ein Minimum ist (vgl. I, 939). Nimmt man indessen die Thatsache hinzu, dass diese Oberflächenenergie eine Funktion sowohl der Natur der krystallographischen Fläche, wie der Beschaffenheit der Lösung ist, so kann auch der Satz bestehen bleiben, dass eine gegebene Lösung für gewisse Flächen übersättigt sein kann, während sie für andere es nicht ist; erstere sind notwendig die Flächen mit grösserer Oberflächenenergie. Denn die Tendenz der letzteren, sich unter Vergrösserung der anderen zu verkleinern, erfordert notwendig eine solche Beziehung.

Ist die Lösung sehr stark übersättigt, so ändern sich die Verhältnisse; es entstehen beim Einsäen auch aus der basischen Lösung klare oktaëdrische Krystalle. Verdünnt man nun dieselbe Lösung, bis sie nur schwach übersättigt ist, so wachsen dieselben Oktaëder dergestalt weiter, dass sich die Würfelflächen entwickeln.

Den Darlegungen von Gernez gegenüber machte Pfaundler[2]) die damals im Schwange stehenden kinetischen Betrachtungen geltend, nach

[1]) Compt. rend. **80**, 1007. 1875. [2]) Wien. Ak. Ber. **72**, 61. 1875.

denen zwischen den Molekeln des Krystalls und denen der Lösung ein stetiger Austausch angenommen wird, und Gleichgewicht eintritt, wenn die Zahl der ausfahrenden Molekeln der Zahl der haftenbleibenden gleich geworden ist. Die relative Beständigkeit der Flächen wird darauf zurückgeführt, ob sie für den Stoss der Molekeln günstig beschaffen sind, oder nicht. Wodurch dies bedingt ist, oder woran diese günstige Beschaffenheit sonst erkannt werden soll, als eben an der Thatsache ihrer Bildung oder ihres Wachsens, bleibt ungesagt, und so zeigt sich auch in diesem Falle die kinetische „Erklärung" als eine Scheinerklärung, welche die Kausalkette um kein haltbares Glied verlängert.

Gernez[1]) seinerseits fand die Auffassung Pfaundlers deshalb ungenügend, weil sie nicht mit den von ihm beobachteten Thatsachen in Übereinstimmung steht. Aus diesen geht hervor, dass eine Krystallfläche bei messbaren Unterschieden der Konzentration unverändert bleiben kann, während nach der Theorie des beständigen Austausches dies nicht möglich sein sollte.

Ferner macht Gernez geltend, dass ein isomorpher Krystall auf eine schwach übersättigte Lösung ohne Wirkung bleiben kann (S. 748), während sie für einen Krystall des eigenen Salzes sich übersättigt zeigt. Fände der angenommene Austausch statt, so müsste sich die Oberfläche des isomorphen Krystalls bald in das Salz der Lösung verwandeln, und dann müsste er wachsen, als wenn er ganz aus diesem Salze bestände.

Die Krystallflächen zeigen eine Art Trägheit gegen kleine Änderungen der Konzentration, die der Theorie des Austausches widerspricht; verletzte Krystalle heilen sich nicht auf Kosten ihrer eigenen Substanz aus, wie es nach Pfaundler sein müsste, sondern den Versuchen gemäss auf Kosten der Lösung.

Hiergegen führte Pfaundler[2]) einige Versuche an, welche zeigen, dass allerdings Krystalle an übersättigte Lösungen isomorpher Salze Stoff abgeben, also sich darin lösen. Die von Lecocq de Boisbaudran angegebene Trägheit der Krystallflächen gegen geringe Änderungen der Konzentration glaubt er gleichfalls mit der kinetischen Hypothese vereinigen zu können. Auch führt er für seine Hypothese die Thatsache an, dass ein feines Krystallpulver unter seiner gesättigten Lösung bald in ein Haufwerk gröberer Krystalle verwandelt, und giebt eine Rechnung dazu, nach welcher dies nicht aus etwaigen Temperaturschwankungen zu erklären ist.

---

[1]) Compt. rend. **80**, 1450. 1875.

[2]) Wien. Ak. Ber. **72**, 707. 1876.

Die ganze Diskussion blieb wenig fruchtbar, weil der richtige Gesichtspunkt zur Sache, die Rolle der Oberflächenenergie, nicht gefunden wurde. Auch zeigte sich wieder, dass die kinetische Anschauung zwar in einer gewissen groben Weise sich mit den Thatsachen in Übereinstimmung bringen lässt, jedes tiefere Eindringen aber „wegen unserer Unkenntnis über das Wirkungsgesetz der Molekularkräfte" verhindert.

141. **Freiwillige Krystallisation in übersättigten Lösungen.** Die von den früheren Forschern nur gestreifte Frage nach der unteren Grenze der Übersättigung, d. h. nach dem Eintritt des Zustandes, bei welchem der feste Körper freiwillig auskrystallisiert, ist von de Coppet[1]) etwas eingehender studiert worden, wenn auch die Ergebnisse nicht die hier auftretenden Fragen erledigen können. Es wurden Lösungen verschiedenen Gehaltes von Glaubersalz in Röhren eingeschlossen und langsam erniedrigten Temperaturen ausgesetzt, wobei für das erste Auftreten von Krystallen die Temperatur des Bades aufgezeichnet wurde. Die Ergebnisse sind folgende.

In Lösungen, die 35 Teile wasserfreien Salzes auf 100 Teile Wasser enthielten, fand stets eine Krystallisation des Salzes mit 7 Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und + 1·4° statt; eine einzige Röhre blieb bei 0° klar, doch war ihr Inhalt bei einem früheren Versuche bei + 0·95° erstarrt. Der Gehalt entspricht einer Sättigung mit dem Salze $Na^2SO + 7H^2O$ bei 13·3°.

Eine Röhre mit 30 % Salz, entsprechend einer Sättigung bei 10°, krystallisierte bei — 4·35°.

In Lösungen von 25 % erschienen dieselben Krystalle bei — 6·5 bis — 9·8°, von 20 % bei — 10·4 bis — 11·5°.

Das allgemeine Ergebnis ist demnach, dass die freiwillige Ausscheidung des Salzes bei um so niedrigeren Temperaturen eintritt, je verdünnter die Lösung ist. In grober Annäherung ist der Temperaturunterschied zwischen der Sättigung und der freiwilligen Krystallisation konstant und beträgt etwa 12°; in einzelnen Fällen ist er indessen auf 7° heruntergegangen. Da selbst bei einer und derselben Probe bei wiederholten Versuchen Unterschiede von mehreren Graden bezüglich des Erscheinens der ersten Krystalle auftreten, so ist es nicht möglich, die Frage zu entscheiden, ob es sich hier um eine bestimmte Beziehung oder nur eine Annäherung handelt. Ein anderer störender Einfluss ist die verschiedene Grösse der Versuchsröhren; es hat sich allgemein ge-

[1]) Bull. Soc. Chim. 17, 146. 1872.

zeigt, dass in grösseren Röhren der Flüssigkeit eher krystallisiert, als in engeren[1]).

Bezüglich der Krystallisation des gewöhnlichen Glaubersalzes fand de Coppet, dass im Gegensatz zu den Angaben älterer Forscher eine Temperatur von -8^0 nicht erforderlich ist, um die Krystallisation hervorzurufen. Vielmehr tritt diese unter noch unbekannten Umständen auch beim Ausschluss von ausserhalb kommender Keime bei viel höheren Temperaturen ein. Es ergaben sich Krystallisationstemperaturen zwischen $+6^0$ und -13^0, bei etwas verdünnteren Lösungen (25 bis 35 Teile wasserfreies Salz auf 100 Wasser) konnte bis -16^0 herabgegangen werden. Die Gegenwart des Heptahydrats hat auf die freiwillige Krystallisation des Dekahydrats keinen merklichen Einfluss. Dagegen schien die Krystallisation in konzentrierteren Lösungen um so leichter einzutreten, je schneller die Abkühlung ausgeführt wurde.

In einer späteren Abhandlung[2]) hat de Coppet die Erscheinungen der freiwilligen Krystallisation im Sinne der damals allgemein angenommenen kinetischen Hypothese gedeutet, indem er den Satz aufstellte, dass zur Bildung des festen Salzes ein günstiges Zusammentreffen der erforderlichen Molekeln nötig sei, und dass dieses Zusammentreffen um so eher eintrete, je weiter der Stoff vom Sättigungspunkt sich im Sinne einer Überschreitung entfernt hat. Daraus folge insbesondere, dass eine gegebene Lösung bei bestimmter Temperatur um so schneller erstarren wird, je grösser ihre Menge ist, denn die Möglichkeit der günstigen Zusammenstösse nehme proportional der Menge zu.

Dieser letztere Satz fand sich sowohl an den Versuchen mit Natriumsulfat, sowie an anderen mit Natriumbromid bestätigt, von dem er bei 30^0 gesättigte Lösungen in Gefässe von verschiedener Grösse einschloss und bei Temperaturen zwischen 7^0 und 13^0 beobachtete. Wurden die Zeiten, während welcher die verschiedenen Lösungen sich übersättigt hielten, für die grossen und die kleinen Mengen gesondert zusammengerechnet, so ergab sich durchschnittlich für jedes Gramm Lösung eine Lebensdauer von 461 Tagen in den kleinen Gefässen, und von 421 Tagen in den grossen. Eine andere Anordnung der Rechnung ergab die noch näher stehenden Zahlen 271 und 274, denen allerdings die anderen 1557 und 913 gegenüberstehen. De Coppet meint selbst, dass seine Versuche nicht zahlreich genug seien, um die erwartete Beziehung mit

[1]) Die Bemerkung, dass grosse Mengen übersättigter Lösung leichter krystallisieren, als kleine, ist schon von Frankenheim gemacht worden.

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) 6, 275. 1875.

Sicherheit nachzuweisen; indessen sei doch die kürzere Dauer der grösseren Mengen gegenüber den kleineren unverkennbar.

So genügend diese Auffassung auf den ersten Blick aussieht (und auch von mir in den früheren Auflagen dieses Buches angesehen worden ist), so hat sie doch einen bedenklichen Punkt. Nach ihr dürften dauernd übersättigte Lösungen (oder dauernd überkaltete Schmelzen), überhaupt nicht möglich sein, da niemals die Möglichkeit eines günstigen Zusammentreffens der erforderlichen Molekeln ausgeschlossen werden kann. Dies widerstreitet aber der Erfahrung, soweit sie gegangen ist, denn Violette giebt an, dass er solche Lösungen über eine Reihe von Jahren aufbewahrt hat, ohne dass sie krystallisierten.

Nun kann man freilich einwenden, dass ein solches Zusammentreffen unter den gegebenen Umständen eben so unwahrscheinlich geworden ist, dass es auch in Jahren nicht stattzufinden braucht; auch deutet de Coppet in der That eine derartige Auffassung an. Es ist aber die Häufigkeit der Zusammenstösse eine Funktion einerseits der räumlichen Dichte der Molekeln, andererseits der Geschwindigkeit ihrer Bewegungen. Man kann eine Lösung nun durch sehr geringe Änderungen der Temperatur und Konzentration aus Umständen, unter denen sie sehr bald freiwillig krystallisiert, in solche bringen, unter denen die freiwillige Krystallisation in absehbarer Zeit überhaupt nicht stattfindet, während die aus den genannten Grössen abzuleitende Wahrscheinlichkeit der Zusammenstösse sich nur um einen kleinen Bruchteil geändert hat.

Ein fernerer Widerspruch liegt in der sehr eigensinnigen Beschaffenheit der Erscheinungen bezüglich der individuellen Natur der Stoffe. Man findet sehr ähnliche, von denen der eine sehr leicht, der andere sehr schwer übersättigte Lösungen bildet. So sollte man erwarten, dass die Kaliumverbindungen mit ihrem grösseren Molekulargewicht und entsprechend der kinetischen Hypothese langsameren Bewegungen sich leichter sollten übersättigen lassen, als die Natriumsalze mit ihrem kleineren Molekulargewicht und demnach schnelleren Bewegungen. Dagegen ist allgemein bekannt, dass das Gegenteil stattfindet. Schwerlösliche Salze, in deren Lösungen viel seltener ein „Zusammenstossen" der Molekeln anzunehmen ist, sollten viel leichter übersättigte Lösungen geben, als leichtlösliche mit grosser Konzentration der Molekeln. Auch in dieser Beziehung ist bekannt, dass oft genug das Gegenteil stattfindet, indem die Übersättigungserscheinungen gerade bei leichtlöslichen Salzen überaus häufig sind, und viele schwerlösliche sich erheblicheren Übersättigungen widersetzen. Will man diesen Einwürfen dadurch entgehen, dass man auf die besondere Natur der Stoffe, die auch ein ganz

besonderes Zusammentreffen der Molekeln erfordere, hinweist, so geste
man damit eben zu, dass die beigebrachte „Erklärung" eben das nic
leisten kann, wozu sie aufgestellt ist, sondern die Eigentümlichkeit
der Erscheinungen doch wieder auf unbekannte Ursachen zurückgeschob
werden müssen.

Was die aus der kinetischen Hypothese abgeleitete grössere Wah
scheinlichkeit des Erstarrens grösserer Lösungsmengen anlangt, die
der Erfahrung eine Bestätigung gefunden hat, so lehrt eine naheliegen
Überlegung, dass es zu einem solchen Schlusse der kinetischen Hyp
these nicht bedarf. Erfahrungsmässig geht die Erstarrung immer v
einem einzigen Punkte aus, und welches auch die Ursachen seien, dur
welche die Erstarrung bewirkt wird, so wird man sie zunehmend m
der Menge der Flüssigkeit setzen können; denn macht sie sich in irge
einem Teile einer zusammenhängenden Flüssigkeit geltend, so teilt
sich der gesamten Flüssigkeit mit, während sie, wenn die gleiche Me
in getrennte Gefässe verteilt gewesen wäre, sich auf das Gefäss
schränkt hätte, in welchem der erste Keim entstanden war.

142. **Die untere Grenze der Keime.** Während die Beobachtun
von Violette und Gernez zwar unzweifelhaft gemacht hatten, dass üb
aus geringe Mengen des festen Stoffes Keimwirkung auf übersätt
Lösungen auszuüben vermögen, hatte keiner von diesen und den na
folgenden Forschern versucht, die Grösse dieser Keime zu bestimm
Im Anschlusse an die entsprechende Aufgabe im Falle der überkalte
Schmelzen (S. 383) hat W. Ostwald[1]) ähnliche Bestimmungen für üb
sättigte Lösungen ausgeführt, und ist dabei zu ganz entsprechen
Ergebnissen gelangt.

Die meisten Versuche wurden mit Natriumchlorat angestellt.

Die in der Siedehitze gesättigte Natriumchloratlösung ist bei
wöhnlicher Temperatur bereits im labilen Zustande, denn sie setzt a
im zugeschmolzenen Rohre eine Krystallisation des wasserfreien Sa
ab. Eine Lösung aus 107 Chlorat auf 100 Wasser hält sich dage
bei Zimmertemperatur beliebig lange, und kann gut zu den Versuc
dienen. Mit dieser ergab sich, dass beim Verdünnen mit Quarz (ve
S. 385) die Wirksamkeit sich zwischen den Verreibungen D 5 und
verlor. Das durchschnittliche Gewicht eines Chloratteilchens in
Verreibungen betrug daher 10^{-9} g oder ein Milliontel Milligramm,
die zu einer Probe genommene Menge zwischen 0·1 und 1 mg schwan
Ebenso gross ist daher auch die auf diesem Wege noch erkennbare Me

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 289. 1897.

Da, wie bemerkt, beim Abdampfen einer beliebig verdünnten Lösung von Natriumchlorat notwendig ein labiler Zustand in Bezug auf das feste Salz erreicht wird, dieses sich also jedenfalls ausscheiden wird, wenn es unter den vorhandenen Umständen in fester Gestalt bestehen kann, so war ein anderer, bequemerer Weg möglich, die untere Grenze hierfür kennen zu lernen. Man brauchte nur von einer Lösung des Salzes kleine Mengen zu verdampfen und den Rückstand zu prüfen, um bei stufenweiser Verdünnung der Lösung zu der gesuchten Grenze zu gelangen.

Die Versuche wurden zuerst so angestellt, dass ein schmaler Platinspatel, der durch Breithämmern eines an einer Glasröhre angeschmolzenen Platindrahtes erhalten worden war, mit der fraglichen Lösung benetzt, vorsichtig in der Nähe einer Flamme getrocknet und dann in den unter dem Mikroskop liegenden Tropfen der übersättigten Lösung gebracht wurde. War festes Salz am Spatel, so liess sich bald das Weiterwachsen der an sich nicht erkennbaren Krystalle beobachten. Eine noch empfindlichere Reaktion ist die Entstehung unzähliger kleiner Krystalle beim Reiben des Spatels auf der Glasfläche des Objektträgers, doch verlangt diese Methode grosse Vorsicht.

Auf diese Weise fand sich, dass eine Lösung, die 0·001 Natriumchlorat enthielt, noch völlig sicher bei jedem einzelnen Versuch wirkte, eine zehnmal so verdünnte, mit 0·0001 Chlorat bei vielen Versuchen Krystallisation ergab, eine viermal verdünntere aber keine Reaktion mehr erkennen liess. Der Spatel war bei diesen Versuchen blank poliert, und das Gewicht einer Benetzung betrug 0·06 mg. Daraus folgt, dass unter den beschriebenen Umständen eine Menge von etwas weniger als 10^{-8} g Natriumchlorat erkennbar war.

Diese Menge kann indessen noch merklich verkleinert werden. Um das Trocknen vorsichtiger ausführen, und zu diesem Zweck das Verschwinden der Flüssigkeit auf der Oberfläche des Spatels besser erkennen zu können, wurde dieser platiniert und ausgeglüht, wodurch er eine mattgraue Farbe erhielt. Die unerwartete Folge dieser Änderung war, dass die Empfindlichkeit der Reaktion bedeutend erhöht wurde; die zweifelhafte Lösung von 0·0001 reagierte nun überaus deutlich, und schliesslich fand sich in der Verdünnung von 0·000001 die Grenze, welche den Spatel gleich oft steril liess und wirksam machte. Die auf diese Weise zu beobachtende kleinste Menge von Natriumchlorat beträgt somit etwa 10^{-10} g oder ein Zehnmillionteł Milligramm. Dies trifft recht nahe mit der durch Verreiben mit Quarz gefundenen Grenze von 10^{-9} zusammen.

143. **Die „Kulturmethode".** Die Unsicherheit, welche bei den mikroskopischen Versuchen darin lag, dass der Tropfen an der freien Luft sowohl einer beständigen Verdunstung, wie auch der Infektion durch Staubkeime ausgesetzt war, gab Veranlassung zu der Ausbildung eines anderen Verfahrens. Hierfür bot sich in Nachahmung der bakteriologischen Technik ein makroskopisches „Kulturverfahren" dar, welches Sicherheit mit Bequemlichkeit in hohem Masse vereinigt.

Das Verfahren besteht darin, dass man die übersättigte Lösung in kleine Proberöhrchen bringt, die, mit Gummistopfen verschlossen, beliebig lange aufbewahrt bleiben können, das zu prüfende Objekt hineinbringt und nach einiger Zeit, die nach der Beschaffenheit des gelösten Stoffes von einigen Minuten sich bis zu Stunden ausdehnt, das Vorhandensein oder die Abwesenheit von ausgeschiedenen Krystallen feststellt. Man ermittelt auf diese Weise nicht nur das Vorhandensein der Keime, sondern erlangt auch eine annähernde Schätzung ihrer Anzahl.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende. Durch einige vorläufige Versuche ermittelt man die Konzentration, in welcher die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zwar übersättigt, aber noch nicht labil ist; sie wird in der Folge bei den untersuchten Salzen immer angegeben werden. Die heisse Lösung wird mittels einer Pipette in die Proberöhrchen übertragen, wobei man eine Benetzung des oberen Randes sorgsam vermeiden muss. Dies geschieht leichter, wenn man das untere Rohr der Pipette ziemlich schmal nimmt, und es nahe an der Mündung mit drei oder vier Glastropfen versieht, die warzenförmig vorstehen und die Spitze von der Wand des Proberöhrchens fernhalten. Da beim Einfüllen wegen der Verdunstung der warmen Lösung sehr oft Krystalle auftreten, bringt man die gefüllten, offenen Röhrchen mit Hilfe eines metallenen Trägers in ein Bad mit siedendem Wasser, um alle entstandenen Krystalle in Lösung zu bringen und die Flüssigkeit so zu „sterilisieren". Dazu dienen Träger, die die gleichzeitige Behandlung einer grösseren Anzahl Röhrchen gestatten. Die aus dem Wasserbade genommenen Röhrchen werden alsbald mit dem Gummipfropfen verschlossen und sind nach dem Abkühlen, das man erforderlichen Falles durch Einsetzen des Trägers in kaltes Wasser beschleunigen kann, gebrauchsfertig.

Zum Arbeiten dient ein Brettchen, das mit Löchern von der Weite der Proberöhrchen versehen, und in schräger Lage unter 45° gegen den Horizont aufgestellt ist. In solcher Lage kann man die Röhrchen tagelang offen stehen lassen, ohne Infektion befürchten zu müssen, da

der hineinfallende Staub in der Nähe der Mündung liegen bleibt. Freilich muss man bei der Benutzung eines solchen Röhrchens Sorge tragen, dass von diesem Teile keine Infektion ausgeht; sie macht sich dadurch kenntlich, dass die Krystalle an der Oberfläche entstehen, und nicht von den eingebrachten Proben aus.

Um die Probe hineinzubringen, öffnet man das Röhrchen, während man es schräg hält, und lässt die mit einem sterilisierten Platinspatelchen geschöpfte Probe unter momentanem Aufrichten unmittelbar in die Lösung fallen. Dann wird das Röhrchen verschlossen und in fast wagerechter Lage schnell hin und her gedreht, um die Probe zu verteilen; schliesslich wird es ruhig hingelegt.

Nach einigen Minuten bis zu mehreren Tagen — die Zeit kann beliebig ausgedehnt werden — beobachtet man das Röhrchen wieder, und kann meist ohne Schwierigkeit erkennen, ob Krystalle aufgetreten sind oder nicht, und im ersten Falle auch die Krystallisationsmittelpunkte und damit die der vorhanden gewesenen Keime annähernd zählen. Letzteres ist natürlich nur möglich, wenn nur wenige Keime vorhanden sind; handelt es sich um mehr als zehn oder zwanzig, so erhält man meist zusammenhängende Drusen, und kann schon sehr bald nach dem Einsäen das Eintreten reichlicher Krystallisation beobachten.

Sind die Keime sehr wenig zahlreich und gleichzeitig sehr klein, so kann es oft ziemlich lange dauern, bis eine deutliche Krystallisation vorhanden ist. Ein sehr kleines Krystallfragment wächst immer viel langsamer als ein grösseres, und erst, wenn es eine gewisse Ausdehnung erreicht hat, wird es schnell grösser.

Auf Grund von Überlegungen, welche den S. 584 entwickelten ähnlich sind, muss man schliessen, dass die Löslichkeit eines festen Körpers unter gegebenen Umständen von seiner Verteilung abhängt, so dass eine Lösung in Bezug auf makroskopische Krystalle übersättigt sein kann, in Bezug auf sehr kleine dagegen untersättigt. Demnach würde die Grenze der Kleinheit eines Krystalls, wenn sie nach der Methode der übersättigten Lösung bestimmt wird, von dem Betrage der Übersättigung abhängen müssen, und es sollte Krystallstückchen geben, welche in einer weniger übersättigten Lösung sich als unwirksam, weil löslich erweisen, während sie in einer mehr übersättigten Lösung sich vergrössern. Versuche hierüber liegen nicht vor; die mitzuteilenden Resultate haben daher nur für die eingehaltenen Versuchsumstände Geltung.

144. **Ergebnisse.** Mit Hilfe der „Kulturmethode" wurden die Versuche über die aus einer Lösung von Natriumchlorat abzuscheidende

Menge festen Salzes weiter geführt. Dazu dienten dünne Platindrähte von 5 cm Länge, die in Glasröhren befestigt und am Ende an einer Schleife aufgewickelt waren. Alle Schleifen wurden doppelt über einen und denselben Glasstab von 1 mm Durchmesser gewickelt und dann platiniert. Der Tropfen Lösung in einer solchen Schleife wog 0·39 mg.

Es wurde mit einer Schleife, nachdem sie sterilisiert war, ein Tropfen Lösung aufgenommen und verdampft, indem der Draht etwa 2 cm von der Schleife entfernt erhitzt wurde. Man kann das Verschwinden der Flüssigkeit in der Öse sehr deutlich beobachten, und nimmt gleichzeitig den Draht von der Flamme fort, lässt ihn einige Augenblicke abkühlen und bringt ihn dann in das geöffnete, schräg gehaltene Gläschen, das in gleicher Stellung in seinen Träger gestellt wird. Je nachdem man das Ergebnis sofort kennen lernen will oder nicht, verfährt man etwas verschieden. Im ersten Falle bewegt man die Platinöse unter gelinder Reibung im unteren, kegelförmigen Teile des Röhrchens hin und her, und erzielt auf diese Weise, wenn ein Keim vorhanden war, alsbald die Ausscheidung einer Wolke von kleinen Kryställchen, indem durch Zertrümmern der ersten Anschüsse schnell unzählige Keime entstehen. Da hierbei eher die Gefahr einer unbeabsichtigten Infektion droht, die durch das Verfahren selbst schwer erkennbar gemacht wird, so ist es bei entscheidenden Versuchen besser, die Drahtöse ruhig in der Lösung liegen zu lassen, und sie erst nach einiger Zeit auf das Vorhandensein von Krystallen, die sich inzwischen aus den Keimen gebildet haben, zu untersuchen.

Die Grenze, bis zu welcher nach diesem Verfahren Krystallisation beobachtet werden konnte, lag bei der Verdünnung 8×10^{-7}, was bei dem Tropfengewicht von 0·4 mg $3{\cdot}2 \times 10^{-10}$ g für das Gewicht des noch nachweisbaren Natriumchlorats ausmacht. Die Zahl ist etwas grösser, als die nach der Spatelmethode unter dem Mikroskop gefundene, die $0{\cdot}6 \times 10^{-10}$ betrug. Der Grund davon kann in der grösseren Oberfläche der Drahtöse gegenüber dem Spatel zu suchen sein, durch welche ein grösserer Anteil des Natriumchlorats in den adsorbierten und daher unwirksamen Zustand gebracht wird, doch möchte ich noch zögern, den Unterschied als reell anzuerkennen, und begnüge mich mit dem Hinweis, dass beide unabhängig ermittelten Werte von der gleichen Grössenordnung sind, und auch mit der durch Verreibung gefundenen Grenze besser als zu erwarten übereinstimmen.

Mit Kalialaun wurden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Verreibungen mit Milchzucker gaben bis D 8 reichliche Krystalle nach der Kulturmethode im Proberöhrchen; bei D 10 war die Wirkung gering.

Doch gelang es nicht, wie beim Natriumchlorat, zu einem unzweifelhaften Ende zu gelangen, da alle weiteren Verreibungen immer einzelne Krystalle hervorbrachten. Die Ursache davon liegt in der weiten Verbreitung des Alauns im Staube, welche schon von Gernez bemerkt worden war, und derzufolge auch frischer Milchzucker, aus der Mitte einer grösseren Menge genommen, sich in geringem Masse alaunhaltig erwies, als er nach der Kulturmethode geprüft wurde.

Man wird also für Alaun eine ähnliche, vielleicht um zwei oder drei Potenzen weitergehende Grenze für die mögliche Verdünnung anzunehmen haben, wie die früher gefundene.

Als die Proben nicht mit einer übersättigten Lösung von Kalialaun, sondern mit einer solchen von Ammoniakalaun gemacht wurden, ergab sich ganz das gleiche Verhältnis. Daraus ist zu schliessen, dass isomorphe Keime bis zu derselben Grenze wirksam sind, wie identische. Es ist zweifelhaft, ob man dieses Resultat erwarten dürfte. Denn man wird zugeben müssen, dass sich ein Salz in der Lösung eines isomorphen auflösen wird, selbst wenn die Lösung in Bezug auf dieses gesättigt ist, da erst bei einer bestimmten Konzentration in Bezug auf das neue Ion die Lösung für das andere Salz wieder gesättigt sein kann. Dass dennoch die Krystallisation eintritt, dürfte so zu deuten sein, dass unmittelbar bei der Berührung des isomorphen Keims mit der Lösung eine Diffusion des gelösten Salzes in den festen Keim stattfindet, wodurch sich etwas von dem gelösten Salze in krystallinischer Form bildet; geht hernach der Keim in Lösung, so ist doch etwas von dem gelösten Salze bereits krystallinisch vorhanden, und der Keim ist wirksam. Hierbei ist von dem Begriffe der festen Lösung Gebrauch gemacht, welcher ja bei isomorphen Gemischen seine unzweideutigste Anwendung und Bestätigung gefunden hat.

Es war von Interesse, den gleichen Versuch mit einem isomorphen Salze anzustellen, dessen beide Bestandteile verschieden von denen in der übersättigten Lösung waren. Dazu diente Chromalaun gegen eine Lösung von Ammoniakalaun, wo sowohl die einwertigen Metalle Kalium und Ammonium, wie die dreiwertigen Chrom und Aluminium, verschieden waren. Auch hier fanden sich dieselben Verhältnisse wieder, und es konnte keine Verminderung der Wirkung bemerkt werden.

Nach der Methode des Eintrocknens der Lösungen an der Platinöse liess sich der Alaun nicht untersuchen, da die Lösung bei der Verdampfung in einer etwas über der Zimmertemperatur liegenden Wärme nicht durch einen labilen Zustand geht, sondern dauernd metastabil bleibt, so dass die Flüssigkeit schliesslich zu undeutlichen Krystallen

eines wasserärmeren Alauns eintrocknet. Es geht dies schon aus den älteren Versuchen von Löwel (S. 724) hervor und bestätigte sich, als man versuchte, das beim Natriumchlorat geschilderte Verfahren auf den Alaun anzuwenden. Nicht nur verdünntere Lösungen gaben durchaus keine Reaktion, sondern auch die übersättigten kann man an der Drahtöse eintrocknen, so dass sichtbare Krystallkrusten entstehen, ohne dass diese fähig sind, die gewohnte Krystallisation hervorzurufen. Hat man die ungeheure Empfindlichkeit der Alaunlösungen (vgl. S. 738) gegen Keime kennen gelernt, so wirkt dieses Verhalten sehr überraschend.

Da krystallisierter Kalialaun noch unter 100° schmilzt, so lässt sich erwarten, dass durch Erwärmen die wirksamen Verreibungen sterilisiert werden können. Dies tritt in der That ein; die Verreibung D5 in Milchzucker begann bei 70° an Wirksamkeit zu verlieren, und war bei 75° vollkommen steril.

Dieser Zustand hält sich, wie es scheint, beliebig lange; wenigstens war die erwähnt gewesene Probe am folgenden Tage noch ebenso unwirksam. Als sie aber in der Reibschale nur kurze Zeit gerieben worden war, hatte sie ihre Wirkung wieder angenommen, auch ohne dass etwas von wirksamer Substanz absichtlich hinzugesetzt worden wäre. Es lag dies natürlich an dem Vorkommen des Alauns im Staube der Laboratoriumsluft; ein einziger Keim, der in die Reibschale fällt, genügt, um die ganze sterilisierte Alaunmenge wieder zu beleben, d. h. in Krystalle zu verwandeln.

Die Temperatur der Sterilisierung ist bei Kalialaun in Substanz höher als in der Milchzuckerverreibung. So wurde bei einer auf 93° erwärmten Probe, die mit Hilfe eines frisch gezogenen Glasfadens in die übersättigte Lösung übertragen wurde, noch Wirkung gefunden. Bei 100° war sie indessen gleichfalls völlig verschwunden.

Eine sehr merkwürdige Thatsache ist, dass bei verwitterbaren wasserhaltigen Salzen das Verwitterungsprodukt die Krystallisation ebenso bewirkt, wie das krystallisierte Salz selbst, dessen Pseudomorphose es ist. Dies ist schon früh bemerkt worden; beim Glaubersalz, mit dem bezüglich der Übersättigung mehr experimentiert worden ist, als mit irgend einem anderen Stoff, und bei dem die enorme Verbreitung von Glaubersalzkeimen im Staube, namentlich der Städte, nachgewiesen worden ist, konnte ja immer der Einwand gegen die Keimtheorie gemacht werden, dass Glaubersalz an der Luft verwittert, und daher im Staube das Salz $Na^2SO^4 + 10H^2O$, bezüglich dessen die Lösungen übersättigt sind, gar nicht vorhanden ist. Es ergab sich, dass auch das

verwitterte Glaubersalz die Krystallisation bewirkt, aber nur so lange, als es nicht einer Temperatur von 34° ausgesetzt gewesen war; dann wurde es unwirksam. Diese Temperatur ist die, bei welcher das krystallisierte Glaubersalz in seinem Krystallwasser schmilzt, und daher im festen Zustande überhaupt nicht existiert.

Gleiche Erscheinungen treten auch bei anderen krystallwasserhaltigen Salzen auf: verwitterter Alaun und Borax wirken ebenso, wie frischer.

Chromalaun, der an trockener Luft unter Verlust seines halben Krystallwassers in ein violettgraues Pulver übergeht, wurde mit Milchzucker verrieben, um zu sehen, ob vielleicht der wirksame Stoff nur in Spuren vorhanden war; in solchem Falle hätte die Wirksamkeit viel früher aufhören müssen, als bei dem unzersetzten Stoffe. Als Flüssigkeit zum Einsäen wurde nicht eine übersättigte Chromalaunlösung benutzt, da diese wegen ihrer dunklen Farbe schlecht zu beobachten ist, sondern eine Lösung von Ammoniakalaun, nachdem sich ergeben hatte, dass die Empfindlichkeit einer übersättigten Lösung gegen isomorphe Keime ganz dieselbe ist, wie gegen die Keime desselben Salzes, das in der Lösung vorhanden ist. Es fand sich, dass der verwitterte Chromalaun ganz ebenso wirksam war, wie der nicht leicht verwitternde Kalialaun, von dem aus frischen Krystallen die Verreibungen bereitet waren.

Kalium-Natriumtartrat oder Seignettesalz gab sehr unzweideutige Erscheinungen. Um alle Infektion auszuschliessen, wurde nur die für die erste Verreibung erforderliche Menge von einem Centigramm des Salzes ins Laboratorium gebracht (die Verreibungen wurden ausnahmsweise im Verhältnis 1:100 hergestellt); die Reibschale wurde auf eine dicke Glasplatte von 50 cm Seitenlänge, deren Oberfläche mit Glycerin überzogen war, gestellt, um alle aus der Reibschale sich entfernenden Stäubchen abzufangen und festzuhalten. Zwischen je zwei Verreibungen wurde die Reibschale sorgfältig ausgewaschen, und mit frischem Filtrierpapier, das sofort in Wasser geworfen wurde, getrocknet. Alles sonst gebrauchte Gerät wurde entweder für jeden Versuch neu genommen, oder durch Abwaschen sterilisiert. So ergab sich auch ein ganz unzweideutiges Ergebnis: D8 war deutlich und in jedem Falle wirksam, D10 und D12, sowie alle weiteren Verreibungen waren ausnahmelos unwirksam.

Die geeignete übersättigte Lösung bestand aus 140 Teilen des Salzes auf 100 Teile Wasser. Sie trocknet bei Zimmertemperatur bei einigem Schutz zu einer firnissartigen Masse ein, die bei Berührung mit einem Krystall sich nur überaus langsam umwandelt.

Borax lässt sich sehr leicht übersättigen. Eine Lösung aus 40 Teilen Salz in 100 Teilen Wasser ist sowohl in bezug auf das gewöhnliche Salz mit 10 Wasser übersättigt, als auch bezüglich des oktaëdrischen Borax mit 7 Wasser. Doch ist sie für das erste, schwerlösliche Salz metastabil, für das andere, weit löslichere bereits labil. Es ist dies ganz dasselbe Verhältnis, wie bei den beiden Hydraten des Natriumsulfats. Demgemäss scheidet die genannte Lösung langsam Krystalle von oktaëdrischem Borax aus, bleibt aber für den gewöhnlichen stark übersättigt.

Bei der Herstellung der Verreibungen ergab sich, dass D 7 noch wirksam war, die höheren Verreibungen dagegen nicht.

Borax, der auf dem warmen Ofen bei Temperaturen, die sicher zeitweilig 50° überschritten, verwittert war, erwies sich als wirksam. Es wurde nicht ermittelt, bei welcher Temperatur seine Wirksamkeit aufhört. Dagegen habe ich mich auf eine mündliche Mitteilung von J. M. Thomson hin überzeugen können, dass Natriumacetat über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur bis zur Wirkungslosigkeit getrocknet werden kann.

145. **Nachlese.** Im Anschlusse an die vorher geschilderten Arbeiten erschien eine Reihe weiterer Untersuchungen, die einzelne Punkte bestätigten und erweiterten, aber nichts erheblich neues brachten. Sie können deshalb kürzer behandelt werden.

Eine willkommene Bestätigung der „Keimtheorie" der Krystallisation übersättigter Lösungen bildete eine Untersuchung von E. Lefebvre[1]) über die Lösungen des Chlorcalciums. Das mit 6 Wasser krystallisierende Salz schmilzt bei 28° bis 29° in seinem Krystallwasser; fügt man ein Viertel des Gewichtes Wasser hinzu, so hat man bei Zimmertemperatur eine übersättigte Lösung, die sich auch in offenen Gefässen sehr lange hält, weil in dem Staub das zerfliessliche Chlorcalcium nicht in krystallinischer Gestalt vorkommen kann. Bei 5·8° krystallisiert die Lösung freiwillig, jedoch in anderer Gestalt, als bei der Zufügung eines fertigen Krystalls. Erkaltet man eine Lösung mit weniger Wasser, als dem Hexahydrat entspricht, so scheidet sich bei etwa 15° ein undurchsichtiges Salz aus, dessen Zusammensetzung nicht näher festgestellt wurde. Die Mutterlauge ist wie beim Natriumsulfat in Bezug auf das gewöhnliche Salz übersättigt.

Fremde Stoffe bringen keine Krystallisation her
des isomorphen Strontiumchlorids und des Baryum

[1]) Compt. rend. 70, 684. 1870.

morpher Gestalt nicht bekannt ist. Und zwar wirkt entwässertes Baryumchlorid erst nach einigen Augenblicken, krystallisiertes mit 2 Wasser augenblicklich. Da die Vermutung nahe liegt, dass Chlorbaryum auch mit 6 Wasser isomorph dem Chlorcalcium krystallisieren könnte, so wurden Versuche angestellt, es in solcher Form darzustellen; indessen wurde selbst bei — 20° nur das gewöhnliche Salz mit 2 Wasser erhalten. Ebenso war auf die mögliche Beimengung von Calcium- oder Strontiumchlorid Rücksicht genommen worden. Die Erscheinung bedarf daher noch der Aufklärung.

Bei der Erstarrung der übersättigten Lösung findet eine beträchtliche Raumverminderung statt, welche bei 7° 0·0832 des Volums ausmacht. Natriumsulfat verhält sich umgekehrt, denn es dehnt sich stark aus; bei 8° um 0·024, wenn die Lösung aus zwei Teilen Salz und einem Teil Wasser besteht, und um 0·0365 bei gleichen Teilen beider. Diese Zahlen sind auf das Volum des entstehenden festen Salzes bezogen, und die Ausdehnung ist daher um so grösser, je verdünnter die Lösung ist. Dies ist eine notwendige Folge der wohlbekannten Thatsache, dass sich die Salzlösungen beim Verdünnen zusammenziehen.

Von C. S. Reischauer[1]) sind folgende, ihrer Zeit schwer verständliche Erscheinungen am essigsauren Natron beschrieben worden. Das krystallisierte wasserhaltige Salz verliert neben Schwefelsäure sein Wasser, nimmt dies aber an der Luft wieder auf, und bildet das gewöhnliche krystallisierte Salz. Hat man aber das Salz nach dem Entwässern geschmolzen, so zerfliesst es an der Luft zu einer Lösung, die in Bezug auf das gewöhnliche Salz stark übersättigt ist, und bei Berührung mit einem Krystall davon zu einer Masse gesteht. Auch erhält man eine übersättigte Lösung durch Auflösen des entwässerten Salzes in Wasser. Reischauer schliesst aus diesen Thatsachen, dass die übersättigten Lösungen wasserfreies Salz enthalten.

Die Deutung der Erscheinung ist die, dass das bei niedriger Temperatur verwitterte Salz noch Spuren von krystallisiertem Salz enthält, ähnlich wie man dies für verwittertes Glaubersalz annehmen muss. Deshalb kann es beim Wiederanziehen von Wasser nur das krystallisierte Salz bilden. Werden aber durch Schmelzen (oder nur durch Erhitzen auf 100°, wo die Krystalle im Krystallwasser schmelzen) die Spuren der wasserhaltigen Krystalle zerstört, so ist kein Grund für ihre Bildung mehr vorhanden, und das Salz geht durch Wasseranziehung einfach in Lösung über, die bezüglich des wasserhaltigen, viel weniger löslichen Salzes übersättigt ist.

[1]) Lieb. Ann. **115**, 116. 1860.

Die Herstellung übersättigter Lösungen aus wasserfreiem Salz ist später von de Coppet[1]) auch für Natriumsulfat nachgewiesen worden. Es gelang u. a. bei 13° etwa dreimal soviel Salz aufzulösen, als der Sättigung in Bezug auf das Salz $Na_2SO_4 . 10H_2O$ entspricht.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass der Versuch nur gelingt, wenn das wasserfreie Natriumsulfat über 33° erhitzt gewesen ist; bei niedrigerer Temperatur erhaltenes Salz bringt die Lösung immer zum Erstarren. De Coppet nimmt deshalb an, dass das wasserfreie Salz bei 33° eine isomorphe Veränderung erleide, und dass dem nicht erhitzt gewesenen Salze auch im wasserfreien Zustande die Fähigkeit zukomme, die Krystallisation der übersättigten Lösung zu verursachen.

Hiergegen bemerkt Gernez[2]), dass er die Thatsache dieses Unterschiedes schon früher mitgeteilt habe. Er berichtet über neue Versuche, in welchen Glaubersalz, das sich in äusserst dünner Schicht an den Enden von Glasstäben befand, bis zu neun Monaten über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt wurde, ohne dass es seine Keimwirkung verlor, während diese bei 34° in wenigen Augenblicken verschwindet.

Der gleiche Versuch gelingt auch, wenn man die Glasstäbe vorher mit dem Salze $Na_2SO_4 . 7H_2O$ überzieht und über Schwefelsäure bringt; solche bringen in Lösungen, die bezüglich dieses Salzes übersättigt sind (S. 720), die Ausscheidung der Krystalle mit 7 Wasser allein hervor und keine von Glaubersalz. Man müsste also hier eine dritte Form des wasserfreien Salzes annehmen.

Hiergegen erklären sich die Erscheinungen nach Gernez besser durch die eben erwähnte Annahme, dass unwägbare Mengen des ursprünglichen Salzes in dem verwitterten Produkt vorhanden bleiben. Zwar haben quantitative Versuche ergeben, dass bis auf ein Tausendstel der beobachtete Wasserverlust dem berechneten auch bei der Verwitterung in Zimmertemperatur entspricht, doch genügen ja zur Einleitung der Krystallisation Mengen, welche weit unter der Wägbarkeit liegen.

Ferner beschreibt Gernez hierbei die Erscheinung, dass das verwitterte Heptahydrat in den übersättigten Lösungen nicht augenblicklich die Krystallisation bewirkt, sondern erst nach einiger Zeit. Er erwähnt ferner, dass beim Zusammentreten von Wasserdampf mit erhitzt gewesenem wasserfreien Natriumsulfat sich immer das Heptahydrat bildet, und nicht Glaubersalz. Demgemäss führt er die langsame Wirkung des verwitterten Heptahydrates darauf zurück, dass sich erst das krystallisierte Salz bilden müsse, was in offenbarem Widerspruche mit seiner

[1]) Compt. rend. 73, 1324. 1871.

[2]) Compt. rend. 78, 283. 1874.

Theorie dieser Wirkungen steht, der zufolge dieses bereits vorhanden ist, wenn auch nur in sehr geringer Menge.

Gegen die Auffassung von Gernez wandte sich de Coppet[1]), indem er darauf hinwies, dass die angenommene Existenz von unverwitterten Spuren der Hydrate unter Wasserdampfdrucken, welche kleiner sind, als der Dissociationsdruck des Hydrates, den Gesetzen widerspricht, welche für diesen Vorgang bekannt sind. Seine Annahme verschiedener Modifikationen des wasserfreien Salzes sei experimentell ebensowenig beweisbar, wie die von Gernez, sie scheine ihm aber mehr den bekannten allgemeinen Verhältnissen zu entsprechen; für vollkommen halte er sie auch nicht.

146. **Borax und Chromalaun.** Die Bildung der beiden Formen des Borax, des gewöhnlichen prismatischen mit 10 Wasser und des oktaëdrischen mit 5 Wasser, hängt von ganz gleichen Umständen ab, wie die der beiden Formen des wasserhaltigen Natriumsulfats[2]). Die obere Beständigkeitsgrenze des letzteren Salzes liegt bei etwa 56°; eine Erhitzung über diese Temperatur zerstört die entsprechenden Keime, und beim darauf erfolgenden Abkühlen, bez. geschützten Verdampfen erscheint nur das löslichere oktaëdrische Salz. In den Boraxfabriken sind massenhaft Keime des prismatischen Salzes vorhanden; daher krystallisiert die den oktaëdrischen Krystallen anhaftende Mutterlauge, die bezüglich des prismatischen Salzes übersättigt ist, alsbald in den entsprechenden Formen, und das Salz wird undurchsichtig. Lässt man unter 56° krystallisieren, so bildet sich bei vorhandenen Keimen nur das prismatische Salz.

Klare und unverletzte Krystalle des oktaëdrischen Borax lassen sich, ohne sich zu lösen oder in das wasserreichere Salz überzugehen, bei Zimmertemperatur in Luft aufbewahren, welche mit Wasserdampf gesättigt ist. Diese von Gernez[3]) angegebene Thatsache bildet ein weiteres Beispiel für die Unbestimmtheit des Gleichgewichts zweiter Ordnung aus e i n e r festen und einer gasförmigen Phase[4]) (S. 545). Leider ist das experimentum crucis, die Umwandlung in das andere Hydrat oder die gesättigte Lösung nach Hinzufügung dieser Phase (unter unmittelbarer Berührung) nicht ausgeführt worden.

---

[1]) Compt. rend. 78, 498. 1874. [2]) Gernez, Compt. rend. 78, 68. 1874.

[3]) Compt. rend. 78, 68. 1874.

[4]) Die S. 545, Anmerkung, erwähnte Nachricht von Faraday ist mir inzwischen von Dr. Bredig nachgewiesen worden. Sie befindet sich in der sechsten Reihe der Experimentaluntersuchungen über Elektrizität, § 656 (Klass. der ex. Wiss. 87, 33, Anm.).

Etwas verwickelter, als in den anderen Fällen, zeigen sich die Erscheinungen am Chromalaun. Bekanntlich verändern frische Lösungen dieses Salzes ihre Farbe, indem sie grüner werden. Beim Erhitzen bis zum Sieden werden sie völlig grün, und diese Farbe wird beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wieder blauer. Die Vorgänge rühren daher, dass sich in der Lösung eine gewisse Menge eines grün gefärbten Salzes einer komplexen Chromschwefelsäure [1]) bildet, welche mit steigender Temperatur zunimmt; die Umwandlung vor- und rückwärts beansprucht bei gewöhnlicher Temperatur Tage bis Wochen.

Daher kommt es, dass eine frisch erhitzte Lösung von Chromalaun gleich nach dem Abkühlen nicht in Bezug auf krystallisierten Alaun übersättigt ist, es aber beim Aufbewahren wird. Das Aufbewahren muss indessen bei sorgfältigstem Abschluss der Luft, am besten im zugeschmolzenen Gefäss geschehen, da Alaunkeime in der Luft ausserordentlich verbreitet sind.

Wird die grüne Lösung bei niedriger Temperatur eingedampft, ohne dass Alaunkeime dazukommen, so verwandelt sie sich in einen grünen Firniss, der wohl wesentlich aus dem komplexen Salze besteht. Lässt man sie dagegen bei Gegenwart eines Keimes eindunsten, so geht sie vollständig in Krystalle des violetten Alauns über.

Letztere Erscheinung erklärt sich leicht, da durch die Ausscheidung des festen Salzes das Gleichgewicht in der Lösung in solchem Sinne verschoben wird, dass sich ein Teil des komplexen Salzes in das gewöhnliche umwandeln muss; dies setzt sich bis zur vollständigen Umwandlung in dem Masse fort, als die Menge der Lösung geringer wird.

Die andere Erscheinung ist etwas schwieriger zu verstehen. Es scheint sich darum zu handeln, dass bei zunehmender Konzentration sich das Gleichgewicht zu gunsten des hylotropen Systems verschieben muss, welches den kleinsten osmotischen Druck hat, entsprechend dem allgemeinen Prinzip der Widersetzung. Dies wird aber, wenn die feste Alaunphase vermieden wird, das komplexe Salz sein.

Die entsprechenden Beobachtungen sind, wenn auch ohne die dazu gehörige theoretische Aufklärung, von Lecocq de Boisbaudran und Gernez [2]) ermittelt worden.

147. **Stoffe von geringer Krystallisationsgeschwindigkeit.** Ein wesentlich anderes Verhalten, als es bei den leichtlöslichen anorga-

---

[1]) Recoura, Ann. chim. phys. (7) **4**, 494. 1895; Withney, Zeitschr. f. phys. Chemie **20**, 40. 1896.

[2]) Compt. rend. **79**, 802, 912, 1074, 1332. 1874.

nischen Salzen beobachtet worden war, fand de Coppet[1]) am Calcium- und Zinklactat; am ersteren hatte bereits Wislicenus das Bestehen von Übersättigungserscheinungen angegeben. Die in der Hitze gesättigten Lösungen verhielten sich zunächst normal, indem sie sich stark überkalten liessen, wobei in solchen, denen feste Substanz zugefügt wurde, eine relativ schnelle Krystallisation stattfand. Dagegen blieben die ohne diesen Zusatz aufbewahrten Lösungen nicht übersättigt, sondern sonderten alle Salz ab, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit. Diese wuchs im allgemeinen mit der Konzentration, war aber auch davon abhängig, ob die Lösung nur mit einem Stopfen verschlossen war, oder sich in einem zugeschmolzenen Rohre befand; im letzteren Falle krystallisierte sie viel später. Eine etwas verdünntere Lösung war in einem zugeschmolzenen Rohre auch nach sechs Monaten nicht erstarrt, während in einem zweiten Rohre, das dem ersten ganz ähnlich war, nur dass es zu einer 20 cm langen, 1 mm weiten Kapillare ausgezogen war, die nicht zugeschmolzen wurde, nach etwa drei Monaten zu krystallisieren begann.

Was die Deutung dieser Erscheinungen anlangt, so lassen sie sich wahrscheinlich so auffassen, dass man dem Calcium- und dem Zinklactat eine ziemlich beschränkte Grenze der dauernden Übersättigung zuschreibt, gleichzeitig aber berücksichtigt, dass die Geschwindigkeit des Ausgleiches zwischen der übersättigten Lösung und dem festen Salz ungewöhnlich klein ist. Das gleiche gilt für die damit zusammenhängende Langsamkeit der freiwilligen Bildung des ersten Krystalls unter den dazu geeigneten Umständen.

Für die geringe Geschwindigkeit des Ausgleichs hat de Coppet beim Zinklactat noch einen quantitativen Versuch beigebracht. Es wurden gleichzeitig eine übersättigte und eine ungesättigte Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Salz in einen Keller gestellt, und von Zeit zu Zeit der Gehalt verglichen. Erst nach 17 Tagen waren beide Lösungen auf gleichen Gehalt gekommen, obwohl sie täglich zweimal umgeschüttelt wurden.

Ähnlich wie dieses Salz verhält sich nach den Beobachtungen von Marignac[2]) das Calciumsulfat. Zunächst zeigt es zwei verschiedene Löslichkeiten, je nachdem als feste Phase krystallisierter Gips mit $2H_2O$ oder wasserfreies Salz zugegen ist; das letztere ist weit löslicher. Ferner aber werden die Übersättigungszustände nur sehr langsam ver-

[1]) Ann. chim. phys. (4) **26**, 539. 1872.
[2]) Ann. chim. phys. (5) **1**, 274. 1874.

lassen, auch wenn die feste Phase zugegen ist, in Bezug auf welche die Lösung übersättigt ist. Dies erklärt sich zum Teil aus der geringen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen beiden Phasen. Zum andern Teil erklärt sie sich aus der sehr geringen Löslichkeit des Salzes selbst, der zufolge die Dichteunterschiede gesättigter und übersättigter Lösungen sehr gering sind, und daher die Stoffbewegung durch Konvektion, welche ein sehr wirksamer Faktor für die Aufhebung der Übersättigung ist, entsprechend unbedeutend wird. Die Ausgleichung der Konzentrationsunterschiede durch Diffusion allein ist bei der grossen Langsamkeit dieser Erscheinung (einige cm in 24 Stunden) von sehr geringer Wirksamkeit.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass die Löslichkeit des Gipses in Wasser bei 38° ein Maximum zeigt. Die Werte in Teilen Wasser auf ein Teil Sulfat sind nachstehend angegeben.

Temp.	0°	18°	24°	32°	38°	41°	53°	72°	86°	99°
Wasser	525	488	479	470	466	468	474	495	528	571

Ähnlich sind die Beobachtungen von Zwing und Hecht[1]) über die äpfelsauren Salze des Calciums aufzufassen. Beide Salze, das saure wie das neutrale, entstehen aus der freien Säure und Calciumhydroxyd zunächst in Gestalt stark übersättigter Lösungen, welche erst langsam das Salz in krystallinischer Gestalt absondern. Zwar geben die Autoren ausdrücklich an, dass die Lösungen nicht den Charakter der übersättigten zeigen, da „ein in die klare Lösung geworfener Krystall des betreffenden Salzes die Ausscheidung nicht beschleunigt". Wohl aber wird sie durch Reiben an den Gefässwänden, sowie durch Erwärmen befördert. Es handelt sich wahrscheinlich um einen Fall, wo die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Krystalle sehr gering ist, so dass man das Wachstum des einzelnen Individuums nicht leicht beobachten kann; sind dagegen durch Zertrümmerung eines vorhandenen Krystalls beim Reiben viele kleine Keime geschaffen, so lässt sich deren Vergrösserung ohne Schwierigkeit beobachten.

Im übrigen zeigt das eine Salz ein Maximum, das andere ein Minimum der Löslichkeit, welche mit der Bildung anderer Phasen (neutrales Salz in der Lösung des sauren, und wasserärmere Hydrate beim neutralen) zusammenhängen. Aus den mitgeteilten Daten lässt sich kein vollständiges Bild der Verhältnisse entnehmen, und zu ihrer Aufklärung müssten neue Messungen vorgenommen werden.

---

[1]) Lieb. Ann. **133**, 166. 1886.

Die von Marignac festgestellte Bildung einer übersättigten Gipslösung bei der Einwirkung des Wassers auf entwässertes Calciumsulfat ist von Le Chatelier[1]) benutzt worden, um das Erstarren des mit Wasser angemachten Gipses zu erklären. Eine blosse Verfilzung der Krystalle ist dazu nicht ausreichend, denn beim Trocknen des Niederschlages, den man mit Alkohol aus wässerigen Gipslösungen erhält, bekommt man zwar einen Filz, aber keine zusammenhängende Masse. Letztere entsteht vielmehr dadurch, dass in Berührung mit dem wasserfreien Calciumsulfat sich immer neue Lösung bildet, die in Bezug auf die wasserhaltigen Krystalle übersättigt ist; dadurch wachsen diese beständig, und werden durch die neu angesetzten Massen in ihrer gegenseitigen Lage verkittet.

Der gleiche Umstand trifft auch für die anderen in der Technik benutzten erstarrenden Massen und Kitte zu[2]). So löst sich Gips in Kaliumsulfatlösung zuerst auf, und erst später scheidet sich das Doppelsalz aus, das in der überschüssigen Kaliumsulfatlösung fast unlöslich ist. Ebenso verhält sich Zinkoxyd zu Zinkchloridlösung. Beide Stoffpaare haben die Eigenschaft des Erstarrens, und werden deshalb als Abgussmasse oder Kitt angewendet.

Auch im Falle des Cements, der durch Brennen von Kalk mit Thon hergestellt wird, treten die gleichen Verhältnisse ein. Beim Behandeln mit Wasser geht Calciumaluminat in wechselnden Verhältnissen in Lösung, und diese scheidet nach einiger Zeit ein hydratisches Aluminat aus, das viel schwerer löslich ist, und die Bindung des Cements bewirkt.

148. **Mechanische Auslösung.** Während man anfangs geneigt war, die „freiwillige“ Krystallisation übersättigter Salzlösungen mechanischen Ursachen zuzuschreiben (weil durch solche vorhandene Keime leichter mit der Flüssigkeit in Berührung kamen), entstand später durch den Nachweis der Notwendigkeit von Keimen unter bestimmten Bedingungen die Vorstellung, dass mechanische Ursachen gar nicht in Betracht kommen. Indessen lassen sich inzwischen immer Beobachtungen verzeichnen, aus denen die Wirksamkeit mechanischer Ursachen auch beim Ausschluss von Keimen hervorgeht, und von Gernez[3]) ist dann die Frage etwas eingehender untersucht worden. Da es sich um ein Gebiet handelt, dessen eingehendere Erforschung sehr wünschenswert

---

[1]) Compt. rend. 96, 715. 1883.
[2]) Compt. rend. 96, 1056. 1883.
[3]) Compt. rend. 84, 1389. 1877.

ist, sei die Arbeit von Gernez in ihren wesentlichen Teilen wiedergegeben.

Es wurden solche Lösungen betrachtet, welche in Bezug auf zwei verschiedene Formen der festen Phase, z. B. zwei Hydrate, übersättigt sind. Ist die Übersättigung nicht bedeutend, so wird sie auch durch sehr heftige mechanische Einwirkungen, wie Reiben, Stossen u. s. w. nicht aufgehoben. Bei sehr weitgehender Übersättigung erweist sich bei dem gleichen Stoffe eine verhältnismässig geringe Reibung wirksam. Folgende Fälle können eintreten:

1. Es bildet sich das niedere Hydrat. Dies tritt z. B. bei übersättigten Lösungen von Natriumsulfat ein, welche die beiden Formen mit 7 und 10 Wasser abscheiden können; man erhält durch Reiben unter 8° eine Krystallisation des Heptahydrats. Ebenso giebt eine übersättigte Lösung von Natriumchromat das Salz mit $4 H_2O$ in der Nähe von 0°.

2. Es bildet sich das höhere Hydrat. Dies tritt beim Natriumacetat ein. Durch Schmelzen des gewöhnlichen krystallisierten Salzes und vorsichtiges Abkühlen erhält man eine Flüssigkeit, welche sowohl in Bezug auf das gewöhnliche Salz mit $3 H_2O$, wie in Bezug auf ein wasserärmeres, dem Gernez die Hälfte des Krystallwassers zuschreibt, übersättigt ist. Durch Reibung bewirkt man die Ausscheidung des gewöhnlichen Salzes. Umgekehrt entsteht durch schnelle Abkühlung das wasserärmere Salz, welches löslicher ist, als das gewöhnliche Salz.

3. Man kann je nach der Stärke der mechanischen Wirkung das eine oder andere von zwei Hydraten erhalten. Dies lässt sich bei übersättigten Lösungen von Chlorcalcium beobachten. Man schmilzt in einer Proberöhre die gewöhnlichen Krystalle des Salzes mit 6 Wasser und lässt einen Augenblick sieden, um einen Überschuss von Wasser auszutreiben. Die Röhre wird verstopft und langsam unter Umschwenken abgekühlt, um die freiwillige Bildung von Krystallen des Salzes mit 4 Wasser zu vermeiden, welche durch Wasserverdampfung an der Oberfläche entstehen. Man bringt die Flüssigkeit auf 15°, und nachdem man sich überzeugt hat, dass sie vollkommen klar ist, führt man einen Stab aus hartem Material ein, z. B. eine lange Stahlnadel. Man reibt diese sehr leise gegen eine Wand der Röhre, und es erscheinen sofort Krystalle mit 4 Wasser, welche langsam unter Wärmeentwicklung wachsen und allmählich die ganze Flüssigkeit mit einem Filz von federartigen Krystallen erfüllen. Man wartet ab, bis die Masse die Temperatur von 15° wieder angenommen hat, und reibt nun ein wenig kräftig den Boden der Röhre mit der Nadel. Alsbald entstehen längs der geriebenen Linie Krystalle,

welche schneller wachsen als die früheren, eine neue Wärmemenge entwickeln, und bald die ganze Flüssigkeit in eine feste Masse verwandeln. Es ist dies das Hydrat mit 6 Wasser, welche auf diese Weise erst nach dem anderen Hydrat entsteht, wenn die mechanische Einwirkung sehr schwach war. Lässt man von vornherein die mechanische Wirkung kräftig sein, so kann man den ersten Teil der Erscheinung nicht beobachten, denn die Krystalle mit 6 Wasser bilden sich viel schneller, als die mit 4 Wasser, und überdecken die Bildung der letzteren, selbst wenn zunächst welche von diesen entstanden waren.

Versucht man aus diesen Beobachtungen das Allgemeine zu entnehmen, so ergiebt sich, dass mechanische Einwirkungen der genannten Art offenbar die metastabile Grenze enger machen, d. h. die Möglichkeit der Übersättigung auf ein geringeres Mass beschränken. Wird durch mechanische Wirkung die Übersättigung aufgehoben, so entsteht im allgemeinen zunächst die weniger beständige Form, gerade wie dies bei der Aufhebung der Übersättigung durch Abkühlen einzutreten pflegt. Dies wird durch die Beobachtungen am Glaubersalz und am Chlorcalcium bestätigt. Die Versuche mit Natriumacetat scheinen zu widersprechen, da die wasserärmere Form sicher die weniger beständige ist. Indessen dürfte hier vielleicht derselbe Fall vorliegen, wie beim Chlorcalcium: durch schwächere Reibung entsteht zuerst die unbeständigere Form, die indessen nur sehr langsam wächst, da die Übersättigung in Bezug auf sie gering ist. Stärkere Reibung ergäbe die beständige Form; ist der Unterschied der erforderlichen Wirkungen nicht gross, so kann er bei der rohen Bemessung derselben der Beobachtung leicht entgehen. Es dürfte nicht allzu schwierig sein, diese Vermutung zu prüfen.

Was die allgemeine Frage anlangt, warum denn eine mechanische Wirkung die Übersättigung aufheben kann, so dürften ähnliche Betrachtungen, wie die von S. 576 zum Ziele führen. Durch die Reibung werden einige Teile der übersättigten Lösung ausgedehnt, andere zusammengedrückt. Nun ist die Löslichkeit und damit die metastabile Grenze jedenfalls eine Funktion des Druckes, und die letztere wird durch positiven oder negativen Druck enger. Welcher von beiden Fällen eintritt, ist gleichgültig; jedenfalls wird durch die Reibung die Flüssigkeit an einigen Stellen in einen Zustand mit engerer metastabiler Grenze versetzt. Ist die Übersättigung nicht gross, so erfolgt keine Überschreitung der Grenze, und es erfolgt keine Krystallisation; befindet sich dagegen die Flüssigkeit in der Nähe der Grenze, so bewirkt die Druckänderung deren Überschreitung, und die freiwillige Krystallisation tritt ein.

Dass sich im allgemeinen zuerst die unbeständigere Form bildet, ist im Einklange mit dem S. 444 ausgesprochenen allgemeinen Satze. Die gelegentlich betonten anscheinenden Abweichungen von diesem lassen sich wohl meist auf den beim Chlorcalcium beschriebenen Fall zurückführen.

149. **Beobachtungen von Roozeboom.** Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Hydrat des Schwefeldioxyds hat B. Roozeboom[1]) folgende Beobachtung über die hierbei auftretenden Überkaltungserscheinungen gemacht.

Zunächst ergab sich wieder die Thatsache, dass die kleinste Spur des festen Hydrats die Überkaltung sicher aufhebt. Fremde krystallinische oder nichtkrystallinische Stoffe haben nicht den geringsten Einfluss (es wurden 15 verschiedenartige Stoffe geprüft); dagegen bewirkt Eis jedesmal in der übersättigten Lösung die Ausscheidung des Hydrats selbst oberhalb 0°, wo das Eis weder für sich, noch in Berührung mit der Lösung beständig ist. Die höchste Temperatur, bei welcher durch Eis das Hydrat gebildet werden konnte, war 6·3°. Bei 0° konnte durch Reibung von Glas gegen Glas in der Lösung die Bildung hervorgerufen werden. Oberhalb 0° erschien das Hydrat freiwillig niemals; dagegen bildete es sich um so leichter, je niedriger die Temperatur war, und bei — 15° erschien es sicher.

Eine bei 0° mit dem festen Hydrat im Gleichgewicht stehende Lösung enthielt 9·43 % SO^2 und hatte den Gefrierpunkt — 3·1°. Unterhalb dieser Temperatur war sie also ebenso für das feste Hydrat wie für Eis übersättigt. In der That erschien beim Überkalten dieser Flüssigkeit der eine wie der andere feste Körper; wenn indessen Eis auftrat (was im allgemeinen seltener geschah), so bewirkte dieses, wie angegeben, alsbald die Bildung des Hydrats, wobei wegen der Temperaturerhöhung das Eis alsbald wieder schmolz.

Eine an Schwefeldioxyd reichere Lösung, die unter Atmosphärendruck bei 0° gesättigt war und 33·6 % SO^2 enthielt, liess sich im allgemeinen stärker überkalten, als die vorige Lösung; auch konnte sie Eis oder Hydrat bilden; im ersteren Falle trat aber augenblicklich eine reichliche Abscheidung des Hydrats ein.

Roozeboom giebt ferner an, dass, wenn vorhandene Hydratkrystalle in einer Flüssigkeit eben durch Erwärmung zum Verschwinden gebracht worden waren, alsdann meist eine sehr geringe Temperaturerniedrigung ausgereicht habe, um eine neue Krystallisation zu bewirken

---

[1]) Rec. Pays-Bas 3, 48. 1884.

ihm ausgesprochene Hypothese, dass unmittelbar nach dem Schmelzen einige flüssige Molekularaggregate vorhanden seien, welche der Wiederbildung günstig sind, diese Eigenschaft aber bald verlieren, hat den Nachteil, dass sie nicht leicht geprüft werden kann.

Die spezifische Wirkung des Eises auf die Bildung des Schwefligsäurehydrats lässt vermuten, dass beide Körper isomorph sind, oder dass das Eis die Fähigkeit hat, eine feste Lösung des Hydrats zu bilden, in welcher das letztere die Eigenschaften des festen Hydrats besitzt.

Das Chlorhydrat[1]) verhält sich einigermassen ähnlich; es beginnt bei 7·6° sich zu bilden; die niedrigste Temperatur, die beobachtet wurde, war 4·3°. Die Gegenwart des Eises bedingt nicht, wie im Falle der schwefligen Säure, die Bildung des Hydrats. Auch findet sich die Angabe, dass das Hydrat rhombisch krystallisiert, also jedenfalls mit dem Eise nicht isomorph ist.

Auch das Bromhydrat zeigt ähnliche Verhältnisse. Die freiwillige Bildung tritt selten unter 0° ein, während der Zersetzungspunkt, also die Temperatur, unterhalb deren Übersättigung eintritt, bei 6·2° liegt. Eis bewirkt nicht die Bildung des Hydrats, wohl aber wird sie durch eine Spur festen Chlorhydrats hervorgerufen. Dies deutet auf eine Isomorphie beider Verbindungen und lässt es wahrscheinlich werden, dass die Zusammensetzung einer von ihnen (Roozeboom giebt die Formeln $Cl^2.8H^2O$ und $Br^2.10H^2O$) falsch bestimmt ist.

Ebenso lässt sich eine Lösung von Chlorwasserstoff überkalten. In einer Lösung, die bei —18·3° mit dem Hydrat im Gleichgewicht ist, entstand es freiwillig nicht über —19·8°, und bei —25° konnte die Lösung drei Stunden lang mit Chlorwasserstoffgas behandelt werden, bevor sich das Hydrat bildete. Reibung mit einem Glasstabe zeigte sich als ebenso sicheres Mittel, um den festen Körper hervorzurufen, wie die Einführung einer Spur desselben; „der Versuch misslingt niemals".

150. **Die metastabile Grenze.** Aus den Untersuchungen von Löwel und seinen Nachfolgern hatte sich ergeben, dass sich zweierlei Arten von übersättigten Lösungen unterscheiden lassen. Die eine bildet nie freiwillig, d. h. ohne das Dazutreten von Keimen, Krystalle aus; die andere dagegen lässt solche erscheinen. Und zwar unterscheiden sich beide Arten von Lösungen gleichzeitig dadurch, dass die der zweiten Art immer stärker übersättigt sind, als die der ersten.

Man kann im Zweifel sein, ob man es hier mit einem wesentlichen, oder nur mit einem Gradunterschiede zu thun hat. Der Versuch giebt

---

[1]) Roozeboom, Rec. Pays-Bas **3**, 65. 1885.

bisher nur geringe Aufklärung, denn die einzigen systematischen Arbeiten darüber, die von de Coppet (S. 751), haben nichts mehr ergeben, als dass für das spontane Auftreten von Krystallen in der homogenen Lösung keineswegs der (durch Konzentration und Temperatur bestimmte) Betrag der Übersättigung allein massgebend ist, sondern dass hier noch andere Umstände mitwirken, die man nicht kennt, und daher nicht messen kann. Es zeigen sich hier die gleichen Verhältnisse, wie beim freiwilligen Erstarren überkalteter Schmelzen; noch in jüngster Zeit haben die hierüber angestellten Versuche von Schaum[1]) an überkaltetem Benzophenon die unbeherrschbare Mannigfaltigkeit der bestimmenden Faktoren gezeigt.

In der That kann man sich leicht davon Rechenschaft geben, dass, wenn es eine reelle Grenze zwischen den eben gekennzeichneten beiden Zuständen giebt, die Bestimmung dieser Grenze wegen der Leichtigkeit ihrer Überschreitung ausserordentlich schwierig sein muss. Nehmen wir einmal an, es sei der fragliche Unterschied thatsächlich vorhanden, und entwickeln die Konsequenzen dieser Annahme.

Um die nachfolgenden Erörterungen mit grösster Kürze durchzuführen, wollen wir entsprechend den Darlegungen von S. 349 für den einfacheren Fall dasjenige Gebiet das **metastabile** nennen, in welchem freiwillige Krystallisation nicht eintritt; das angrenzende Gebiet, in welchem dies der Fall ist, heisse das **labile**. Dann werden wir uns fragen, von welchen Ursachen möglicherweise die Grenze zwischen diesen beiden Gebieten, oder die „metastabile Grenze" abhängig sein wird. Es wird zunächst natürlich die Beschaffenheit der beteiligten Stoffe, die Temperatur, der Druck und die Konzentration zu nennen sein.

Wir nehmen an, dass gar keine anderen Einflüsse thätig seien, und stellen uns ein Gebilde in der Nähe der metastabilen Grenze, aber noch ausserhalb des labilen Gebietes vor. Wenn überall in aller Strenge die genannten Grössen konstant blieben, so würde das Gebilde unbegrenzt lange im flüssigen Zustande verharren. Sowie aber an der kleinsten Stelle eine Überschreitung jener kritischen Werte stattgefunden hat, ist eine Ursache für das spontane Auftreten eines Krystalls gegeben, durch welches dann die ganze Masse erstarrt.

Solche Überschreitungen können eintreten, ohne dass unsere Messinstrumente, welche ja immer eine gewisse Trägheit besitzen, und daher nur einen (zeitlichen und räumlichen) Mittelwert der ge
schaft angeben, uns deren Vorhandensein verraten. I

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 27, 722. 1898.

wir nicht die geringste Kenntnis darüber, welche Temperaturen z. B. thatsächlich an den verschiedenen Stellen einer Flüssigkeit herrschen, welche bewegt wird, und in der sich deshalb Bewegungsenergie in Wärme verwandelt. Das Thermometer giebt nur einen Mittelwert darüber, von dem die thatsächlich vorhandenen Einzelwerte um unbekannte Beträge abweichen.

Das Auftreten der spontanen Krystallisation ist nun aber eine Erscheinung, welche nicht von dem Mittelwerte der bestimmenden Grössen abhängt, sondern von den äussersten Werten, die überhaupt vorkommen. Und zwar ist diese Reaktion durchaus einseitig; das Gebilde reagiert nur auf diejenigen Abweichungen, welche es über die metastabile Grenze führen, und ist ganz gleichgültig gegen Abweichungen im umgekehrten Sinne. Es verhält sich, um ein mechanisches Bild zu brauchen, wie ein mit einer Sperrklinke versehener beweglicher Teil, dessen schliessliche Stellung nicht den mittleren Ort seiner Bewegungen, sondern den weitesten Ausschlag, welchen er während der Beobachtungszeit in einem bestimmten Sinne erfahren hat, angiebt. Die schliesslichen Erscheinungen sind auch hier nicht das Ergebnis des Mittelwertes der entscheidenden Grösse, sondern kennzeichnen den äussersten Betrag der Abweichung in einem bestimmten Sinne, der bei gleichem Mittelwerte sehr verschiedene Grösse haben kann.

Wir sehen also schon von dieser Seite, dass unter scheinbar ganz gleichen Umständen doch die thatsächlichen entscheidenden Verhältnisse genügend verschieden sein können, um wesentlich verschiedene Erfolge hervorzurufen.

Was für die unmerklichen Abweichungen von dem mittleren Zustande gesagt worden ist, gilt um so mehr für den Fall, dass merkliche Abweichungen in irgend einer der bestimmenden Grössen eintreten. So wird von verschiedenen Beobachtern bemerkt, dass die oberflächliche Konzentrationsänderung, welche beim schnellen Abkühlen einer heissen übersättigten Lösung eintritt, sehr leicht Krystallisation bewirkt. Ebenso lässt sich der Einfluss mechanischer Störungen begreifen; denn da der Druck unzweifelhaft schon infolge seines Einflusses auf den Sättigungsgrad, daneben aber auch wahrscheinlich in spezifischer Weise[1]) einen solchen Einfluss ausübt, so müssen die örtlichen Druckverschiedenheiten, welche die Folge jeder mechanischen Störung sind, an entsprechenden Stellen eine Überschreitung der metastabilen Grenze bewirken und Krystallisation auslösen.

---

[1]) Barus, Amer. Journ. of Sc. **42**, 141. 1891.

Für alle derartigen Einflüsse wird man zu erwarten haben, dass sie sich um so deutlicher bethätigen, je näher sich die Lösung der metastabilen Grenze befindet. Auch hierfür finden sich in den vorstehenden Berichten zahlreiche Belege.

Schliesslich ist noch auf einen besonders wichtigen Umstand Acht zu geben. Der Zustand einer gegebenen Lösung ist inmitten ihrer Masse nicht derselbe, wie in irgend einer Grenzfläche. Im allgemeinen wird die Konzentration hier und dort verschieden sein, wie aus dem Vorhandensein der Adsorptionserscheinungen hervorgeht; dazu kommt noch, dass je nach der Beschaffenheit des Körpers, gegen den die Lösung grenzt, der Einfluss verschieden gross sein wird. Daher wird sich auch die metastabile Grenze abhängig von der Beschaffenheit der Körper zeigen, mit denen die Flüssigkeit in Berührung steht[1]), und damit ist eine neue und einflussreiche Quelle von „Störungen" gegeben.

Soweit also bisher der Thatbestand sich übersehen lässt, sind keine Widersprüche gegen die Annahme einer „metastabilen Grenze" vorhanden; vielmehr schliessen sich die Thatsachen ungezwungen einer solchen an. Doch möchte ich nicht unterlassen, auf die Möglichkeit einer anderen Auffassung hinzuweisen, die durch unsere gegenwärtige unzureichende Kenntnis des Gebietes nicht ausgeschlossen ist, wenn ich sie auch für weniger wahrscheinlich halte, als die eben entwickelte.

Man kann nämlich annehmen, dass ein metastabiler Zustand in der angenommenen Art überhaupt nicht existiert, und dass der ganze Unterschied zwischen den Lösungen, die krystallisieren und denen, die es nicht thun, nur ein zeitlicher ist. Darnach würde jede übersättigte Lösung früher oder später freiwillig krystallisieren, und die verschieden übersättigten Lösungen würden sich nur durch die dazu erforderliche Zeit unterscheiden. Es ist ersichtlich, dass man auf diesem Wege gleichfalls im stande ist, die Thatsachen zusammenhängend darzustellen, zumal man in ganz konsequenter Weise die weitere Annahme hinzuzu-

[1]) Von der Wirklichkeit solcher Einflüsse, die von kleinen festen Körpern ausgehen, habe ich mich bei gelegentlichen Versuchen mit übersättigten Lösungen von Natriumacetat überzeugen können. Während es im allgemeinen ganz leicht ist, stark übersättigte derartige Lösungen herzustellen, gelang dies bei einer besonderen Probe des Salzes auf keine Weise; vielmehr krystallisierten alle in der Wärme hergestellten Schmelzen nach dem Abkühlen. Da die Lö[illegible] trübe aussahen, filtrierte ich sie heiss vor dem Abkühlen; d[illegible] seitdem sich die überkaltete Flüssigkeit über ein Jahr la[illegible] Dass die Krystallisationsursache sich durch Filtrieren [illegible] ein Beweis dafür, dass sie von vorhandenen festen K[illegible]

fügen hätte, dass dieselben Ursachen, welche vorher für das Eintreten der metastabilen Grenze angeführt worden sind, auch für die Beschleunigung des Beginns der Krystallisation angeführt werden können.

Eine Entscheidung wird sich am ehesten auf dem Wege gewinnen lassen, dass man die Zeiterscheinungen bei dem Eintreten der freiwilligen Krystallisation eingehender untersucht. Handelt es sich um einen wesentlichen Unterschied der beiden Zustände, so wird man erwarten können, dass unter sonst gleichen Umständen die bis zum Beginn der Krystallisation erforderliche Zeit beim Durchgang durch die metastabile Grenze eine plötzliche und unverhältnismässige Vergrösserung (bez. Verkleinerung) erfahren wird, während anderenfalls eine stetige Änderung der Existenzdauer der übersättigten Lösung bei stetiger Änderung der Bedingungen zu erwarten ist. Die bisherigen Versuche gestatten noch keine eindeutige Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten; doch scheinen sie mehr für die erste zu sprechen.

151. **Experimenteller Nachweis der Übersättigungsgrenze.** Während die Versuche, durch Beobachtung der freiwilligen Krystallisation überkalteter Lösungen bei langsamer Abkühlung den Moment zu erfassen, in welchem diese stattfindet, zu keinem deutlichen Ergebnisse geführt haben (S. 751), ist es möglich geworden, die Existenz einer solchen Grenze aus ganz anderen Erscheinungen abzuleiten. Die erste Beobachtung dieser überraschenden Vorgänge rührt von R. Liesegang[1]) her, der sie eingehend beschrieb, wenn ihm auch ihre Deutung fern lag.

Wenn man eine Glasplatte mit einer Schicht Gelatine, welcher eine geringe Menge Kaliumbichromat zugesetzt worden ist, überzieht, und auf die erstarrte Schicht einen Tropfen Silbernitratlösung setzt, so bildet sich zunächst an der Berührungsstelle ein Niederschlag von schwerlöslichem Silberbichromat. Durch Diffusion verbreitet sich dann das Silbersalz weiter in der Gelatine; statt aber gleichförmig den Raum zu erfüllen, ordnet sich der neu entstehende Niederschlag in Gestalt von scharfgezeichneten Ringen um den Tropfen an. Diese Ringe erscheinen anfangs dicht neben einander; in dem Masse aber, wie sich neue Ringe bilden, treten sie in immer weiteren und weiteren Zwischenräumen auf. Will man die Erscheinung sich vollkommen entwickeln lassen, so muss man die Platte mit dem Tropfen in einen mit Feuchtigkeit gesättigten Raum bringen, um das Eintrocknen zu verhüten; am einfachsten dient dazu ein mit Wasser beschickter Exsikkator. Unter diesen Umständen kann man den Versuch tagelang fortsetzen

[1]) Photogr. Archiv 1896. 321. — Ref.: Ztschr. f. phys. Chemie 23, 365. 1897.

und erhält Zeichnungen, wie Fig. 132, welche unmittelbar nach einer vier Tage alten Platte hergestellt worden ist.

Setzt man mehrere Tropfen Silbernitrat neben einander auf die Platte, so bildet jeder von ihnen seinen Hof von Ringen um sich. Wo sich zwei Ringsysteme einander nähern, erscheint der Zwischenraum in einer kleinen Ausdehnung ganz frei von dem Niederschlage. Fig. 133 zeigt die Erscheinung, welche durch zwei neben einander aufgesetzte Tropfen hervorgerufen wird; man kann den niederschlagsfreien Zwischenraum zwischen den beiden Ringsystemen gut erkennen. Durch mehrere in symmetrischer Anordnung neben einander gesetzte Tropfen kann man sehr regelmässige Gestaltungen von überraschend hübschem Aussehen erzeugen, doch lehren diese nicht wesentlich mehr, als die mitgeteilten.

Fig. 132.

Die Entstehung dieser Ringe lässt sich folgendermassen verstehen. Durch die Diffusion des Silbersalzes in die chromathaltige Gelatine bildet sich in der Gelatine bald eine Lösung, welche in Bezug auf Silberchromat übersättigt ist; der Niederschlag erfolgt aber nicht sofort, sondern erst, nachdem die metastabile Grenze überschritten ist. Dies geschieht natürlich gleichzeitig in einem Kreise, der mit dem Tropfenkreise konzentrisch ist. An den entstandenen Niederschlag lagert sich das Silberbichromat, in bezug auf welches die Umgebung des Ringes übersättigt ist und verstärkt ihn; dies dauert so lange, bis das lösliche Chromat aus der Nähe entfernt in den Niederschlag gegangen ist. Alsdann wandert das Silbersalz über den Ring hinaus, übersättigt ein neues, ferner liegendes kreisförmiges Gebiet, und
gang wiederholt sich. Da die Silberlösung beim
immer verdünnter wird, so wird die kritische Konzen
die Ausscheidung beginnt, immer später erreicht,

entsteht erst in einem weiteren Abstande, als der zwischen seinen Vorgängern betrug.

Man kann, wie Liesegang in einer späteren Mitteilung gezeigt hat[1]), ganz entsprechende Erscheinungen hervorrufen, wenn man die Gelatine, statt sie auf einer Platte auszubreiten, in eine Glasröhre aufsaugt, und diese nach dem Erstarren des Inhaltes in die Silberlösung taucht. An Stelle der Ringe bilden sich Schichten des Niederschlages aus, welche einigermassen an die Schichtung in Geisslerschen Röhren erinnern, und deren Abstände gleichfalls gesetzmässig zunehmen. Die Erklärung ist ganz dieselbe.

Fig. 133.

Die ausserordentliche Schärfe und Regelmässigkeit der Ringe ist ein Beweis dafür, dass unter den vorliegenden Umständen das Aufhören des Übersättigungszustandes vollkommen gesetzmässig bestimmt ist. Eine Entscheidung über die oben angeregte Frage, ob der zwischen metastabilen und labilen Zuständen gemachte Unterschied ein wesentlicher oder nur ein zeitlicher ist, bieten diese Versuche, wie ausdrücklich hervorgehoben werden soll, nicht. Denn auch mit der Annahme, dass das Erscheinen des Niederschlages eine stetige Funktion der Konzentration und der Zeit sei, lassen sich die beschriebenen Thatsachen gut in Einklang bringen.

Ausser durch Silbernitrat lassen sich die „A-Linien", wie Liesegang sie genannt hat, in der bichromathaltigen Schicht durch Quecksilber- und Bleisalze, die gleichfalls mit Bichromaten Niederschläge geben, hervorrufen; ebenso geben viele andere Salzpaare, die auf einander unter Bildung schwerlöslicher Niederschläge einwirken, die gleiche Er-

[1]) Chemische Reaktionen in Gallerte. Düsseldorf 1898.

scheinung. Hierbei machen sich auffallende Unterschiede geltend, indem z. B. die Ringe bei der Anwendung von Bleisalzen auf Bichromatschichten unter sonst gleichen Umständen viel enger ausfallen, als mit Silber. Niederschläge, welche in kolloidaler Form erscheinen, geben überhaupt keine A-Linien. Doch kommen auch Niederschläge vor, die man gewöhnlich als krystallinisch auffasst, und die dennoch keine A-Linien geben; welches in solchen Fällen die Ursache ist, hat man bisher noch nicht ermittelt, wie denn überhaupt hier noch ein weites Gebiet interessanter Erscheinungen der Forschung offen steht.

Als Ursache dafür, dass in diesem Falle die freiwillige Krystallisation aus dem Zustande der übersättigten Lösung mit solcher Regelmässigkeit erfolgt, wird man den Umstand anzusehen haben, dass die Bildung des Niederschlages freischwebend innerhalb der Gelatine stattfinden kann. Dadurch werden die von der Beschaffenheit der Gefässwände herrührenden störenden Einflüsse im wesentlichen beseitigt, und der regelmässige Einfluss der Konzentration kann zur Geltung kommen. Man kann auch deutlich an solchen Stellen, wo die Glasplatte Fehler und Unregelmässigkeiten aufweist, den Einfluss dieser Umstände auf die Form der Ringe erkennen, wozu die Figuren 132 und 133 an verschiedenen Stellen Belege bieten.

Diese letzten Betrachtungen zeigen auch den Weg, auf welchem man die „metastabile Grenze" auch unter anderen, willkürlich herzustellenden Umständen wird beobachten können.

152. **Zusammenfassung.** Aus der grossen Menge beobachteter Thatsachen, deren allmähliche Erforschung eben geschildert worden ist, lassen sich einige allgemeine Sätze entnehmen, welche einerseits eine Übersicht des Bekannten gestatten, andererseits die Richtung angeben, in welcher weitere Aufklärung zu suchen ist. Ich habe nachstehend versucht, sie zusammenzufassen.

a. Zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung stellt sich ein Gleichgewicht her, welches von der Natur der beteiligten Stoffe, der Temperatur und dem Drucke abhängig ist. Sieht man von dem Einflusse des letzteren ab (oder lässt man neben der festen und der flüssigen Phase eine Dampfphase auftreten), so besteht für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht. Dieses ist durch eine bestimmte Konzentration gekennzeichnet, bis zu welcher der feste Stoff sich auflöst, und ist unabhängig von den absoluten oder relativen Mengen der Bestandteile, so lange diese nur zur Bildung der bestimmten Phasen ausreichen.

b. Die feste Phase bestimmt das Gleichgewicht nicht nur vermöge ihrer chemischen Beschaffenheit, sondern vermöge der besonderen Formart, in welcher der feste Stoff vorhanden ist. So bestimmen beispielsweise verschiedene polymorphe Formen desselben Stoffes, oder verschiedene Hydrate desselben Salzes unter sonst gleichen Umständen ebenso viele verschiedene Gleichgewichte.

Der Satz, dass der neben der gesättigten Lösung vorhandene feste Körper einen massgebenden Einfluss auf die Löslichkeit ausübt, und eine solche nur unter eindeutiger Bezeichnung der festen Form definiert werden kann, findet sich in dem 1883 geschriebenen und 1884 ausgegebenen ersten Teil der ersten Auflage dieses Lehrbuches ausgesprochen und zur Kritik vorhandener Beobachtungen benutzt. Seitdem ist er unzählige Male angewendet worden, und hat viel zur richtigeren Auffassung der Verhältnisse beigetragen.

c. Die Löslichkeit verschiedener fester Stoffe, die mit demselben Lösungsmittel übereinstimmende Lösungen ergeben können, folgt der umgekehrten Reihenfolge ihrer Beständigkeit; die beständigste Form giebt also die verdünnteste Lösung, und die unbeständigste die konzentrierteste.

Dieser Satz folgt experimentell schon aus den Versuchen von Löwel und ist durch die späteren Messungen immer bestätigt worden. Er ist andererseits auch ein Ergebnis der Energetik, und kann auf dieselbe Weise bewiesen werden, wie der Satz, dass der beständigsten Form eines flüchtigen Stoffes der kleinste Dampfdruck zukommt (S. 437). Man braucht nur an die Stelle des Dampfdruckes den osmotischen Druck des gelösten Stoffes zu setzen, und kann dann leicht beweisen, dass neben ihrer gesättigten Lösung sich eine weniger beständige Form in die beständigere nur dann umwandeln kann, wenn die Konzentrationen der gesättigten Lösungen die angegebene Beziehung haben. Andernfalls würde mit der Umwandlung eine Arbeitsaufnahme statt einer Arbeitsleistung verbunden sein, d. h. der Vorgang könnte nicht freiwillig verlaufen, was er doch thut.

Als besonderer Fall folgt hieraus, dass beim Gleichgewichts- oder Übergangspunkt zweier fester Formen ihre Löslichkeit gleich sein muss.

Die Sätze gelten für alle beliebigen Lösungsmittel.

d. Ist eine feste Phase nicht vorhanden, so ist die Konzentration des gelösten Bestandteils willkürlich. Als Grenze ist einerseits die Konzentration Null anzusehen, andererseits eine Konzentration, welche schwer genau zu bestimmen ist [illegible] denfalls grösser ist, als die des Gleichgewichts mit d[illegible]

Lösungen, deren Konzentration die der Sättigung mit einer möglichen festen Phase übertrifft, nennt man übersättigt in bezug auf diese Phase. Die Konzentration ist hierbei durch die chemische Zusammensetzung der festen Phase zu messen[1]).

Eine andere Definition einer übersättigten Lösung ist die rein empirische, als einer Lösung, in welcher sich die hineingebrachte feste Phase vermehrt. Sie stimmt mit der eben gegebenen sachlich überein, wenn man für die Definition der Konzentration die erforderliche Vorsicht anwendet.

Es ist wesentlich, zu bemerken, dass für die Definition der Übersättigung die Angabe einer bestimmten Form der festen Phase ebenso erforderlich ist, wie für die Definition der Sättigung (und des ungesättigten Zustandes).

Diese Relativität der Übersättigung ist bereits von Löwel eingesehen worden, wenn dieser Forscher auch noch nicht zu einer genügenden Klarheit über die Bedingung der Sättigung selbst gekommen war.

e. Wird auf irgend eine Weise eine Lösung hergestellt, in welcher die Konzentration grösser ist, als der Sättigung mit einer bestimmten festen Phase entspricht, ohne dass beim Überschreiten des Sättigungspunktes und weiter die feste Phase zugegen ist, so entsteht zunächst immer eine übersättigte Lösung.

Übersättigte Lösungen lassen sich also auf alle Weisen erhalten, durch welche der fragliche Stoff in Lösung gebracht werden kann. Der einfachste und am häufigsten beschrittene Weg ist der, durch passende Änderung der Temperatur eine Lösung aus dem festen Stoff und dem Lösungsmittel herzustellen, welche konzentrierter ist, als die bei der Versuchstemperatur gesättigte Lösung. In den meisten Fällen liegt die dazu erforderliche Temperatur höher, als die Versuchstemperatur, doch kann sie auch niedriger liegen, wenn der Stoff eine mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit hat.

Doch entstehen ebenso gut, oder vielmehr besser (weil Keime der

---

[1]) Diese Bemerkung ist von Bedeutung für solche Fälle, wo die feste Phase aus den beiden vorhandenen Bestandteilen besteht, wie z. B. bei krystallwasserhaltigen Salzen. Es giebt hier Fälle, in denen die Mutterlauge weniger Wasser enthält, als die Krystalle, und wo diese daher durch Auskrystallisieren der festen Phase wasserärmer wird. Solche Lösungen würden sich nicht der oben gegebenen Regel gemäss bezüglich der Übersättigung verhalten, wenn man die Konzentration auf wasserfreies Salz bezöge. Bezieht man sie aber, wie verlangt, auf die Zusammensetzung der festen Phase, d. h. auf krystallwasserhaltiges Salz, so erscheint wasserfreies Salz als Lösungsmittel, und die Regel findet ihre sachgemässe Anwendung.

festen Phase leichter auszuschliessen sind) übersättigte Lösungen durch alle Reaktionen, welche den fraglichen Stoff ergeben, wenn man sie innerhalb des Lösungsmittels unter solchen Bedingungen ausführt, dass die Konzentration den erforderlichen Betrag annimmt.

f. Unter den übersättigten Lösungen giebt es solche, welche sich beim Ausschluss von Keimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne jemals freiwillig die feste Phase zu bilden. Solche Lösungen sollen metastabile heissen.

Daneben giebt es übersättigte Lösungen, in denen nach kürzerer Zeit auch beim Ausschluss von Keimen die feste Phase freiwillig erscheint. Derartige Lösungen heissen labile.

Metastabile Lösungen zeigen den labilen aus den gleichen Stoffen gegenüber immer die kleinere Konzentration. Durch Vermehrung der Konzentration geht also eine metastabile Lösung in den labilen Zustand über. Die Konzentration, bei welcher der Übergang erfolgt, heisse die metastabile Grenze.

Die metastabile Grenze ist in erster Linie von der Natur der Stoffe, von der Temperatur und dem Drucke abhängig. Daneben wird sie durch verschiedene andere Umstände beeinflusst, deren Aufklärung noch aussteht. Es ist deshalb zur Zeit kaum möglich, bestimmteres über den Wert der metastabilen Grenze und die Methode ihrer Bestimmung auszusagen.

g. Befindet sich eine übersättigte Lösung in der Nähe der metastabilen Grenze, so scheidet sie leicht freiwillig Krystalle ab, wenn sie wechselnden Einflüssen, wie Verschiedenheiten des Druckes, der Temperatur, örtlicher Verdunstung u. dergl. ausgesetzt ist. Denn da jede Überschreitung der Grenze, wenn sie auch an einem noch so kleinen Orte stattfindet, alsbald an dieser Stelle Krystallisation hervorrufen kann, welche sich dann durch die ganze Masse fortsetzt, so ist für die Beständigkeit einer solchen Lösung nicht der Mittelwert der Zustandsgrössen, wie ihn unsere gewöhnlichen Messinstrumente angeben, entscheidend, sondern sie reagiert auf die vorhandenen minimalsten Abweichungen, welche im Sinne der Annäherung an die Grenze liegen. Ihre Beständigkeit ist daher von dem Betrage abhängig, welchen diese Abweichungen annehmen können. Dadurch, und wegen der ausserordentlich geringen Mengen, in welchen Keime bereits wirksam sind, machen sich viele unbekannte und unbeherrschte, daher *zufällig* genannte Einflüsse geltend, welche Krystallisation hervorrufen, meist lange bevor die metastabile Grenze für die vorhandenen Mittelwerte von Temperatur, Druck u. s. w. erreicht ist.

h. Eine andere mögliche Auffassung ist die, dass jede Überschreitung des Sättigungszustandes ein an sich unbeständiges Gebilde ergiebt, welches nach kürzerer oder längerer Zeit mit Notwendigkeit die feste Form ausscheiden muss. Die vorher metastabil genannten Zustände würden sich dann von den labilen nur dadurch unterscheiden, dass die mittlere Zeit bis zum Eintreten der ersten Ausscheidung bei jenen sehr gross, nach Monaten oder Jahren zu bemessen wäre, während sie sich bei den anderen auf Tage oder Stunden beschränkt. Es bestände also zwischen beiden Zuständen kein wesentlicher Unterschied, sondern nur einer des Grades.

Ein prinzipielles Bedenken gegen eine solche Auffassung liegt nicht vor, doch kann die zuerst ausgesprochene Ansicht als die wahrscheinlichere bezeichnet werden.

i. Beim freiwilligen Verlassen des übersättigten Zustandes tritt als feste Phase nicht die auf, welche unter den vorhandenen Umständen die beständigste ist, sondern die nächstliegende (S. 444). Es macht keine prinzipiellen Schwierigkeiten, diesen Satz als allgemeingültig hinzustellen. Denn die vorhandenen Ausnahmen können immer als scheinbare aufgefasst werden, indem die zuerst entstehenden weniger beständigen Formen sich alsbald in beständigere umwandeln. Es giebt einzelne Beispiele, in welchen diese Reaktionsstufen nachgewiesen worden sind (S. 770). Wenn man daher den Satz auch schwerlich irgendwie experimentell widerlegen kann, so legt doch jeder Ausnahmefall die Aufgabe nahe, auf irgend eine Weise (z. B. durch Verlangsamung der Reaktion, Ausführung in kleinstem Massstabe u. dergl.) die hypothetisch anzunehmenden unstabilen Zwischenzustände wirklich nachzuweisen.

k. Die Übersättigung kann ausser durch feste Keime des gelösten Stoffes auch durch feste Keime von Stoffen aufgehoben werden, welche jenem Stoffe isomorph sind. Hierbei ist wirkliche Isomorphie erforderlich; eine blosse Formähnlichkeit genügt nicht.

Ausser den streng isomorphen Stoffen wirken auch noch andere auslösend, welche diese Formbeziehung nicht zeigen. Es ist noch zu untersuchen, welche Bedingungen für das Eintreffen dieser Wirkung erfüllt sein müssen; vermutlich ist die Mischbarkeit im festen Zustande eine von diesen Bedingungen.

l. Die Menge des festen Stoffes, welcher noch Keimwir[illegible]
üben kann, ist sehr gering, aber nicht unbestimmbar k[illegible]
bisherigen Untersuchungen gehen, liegen [illegible]
welche Keimwirkungen nachgewiesen [illegible]
festen Stoffes.

153. Die Löslichkeitslinie. Sehr grosse Konzentrationen. Wird die Übersättigung ausgeschlossen, so entspricht in einem aus festem Körper, Lösung und Dampf bestehenden Gebilde jeder Temperatur eine ganz bestimmte Konzentration des letzteren in der Lösung, und die Gesamtheit der zusammengehörigen Werte lässt sich in Gestalt einer Kurve darstellen, deren Koordinaten Temperatur und Konzentration sind. Seit dies zuerst von Gay-Lussac ausgeführt worden ist (I, 1047), sind zahlreiche derartige Löslichkeitslinien bestimmt worden. Allgemeines über ihren Verlauf haben diese Forschungen nicht ergeben, deren Einzelheiten an früherer Stelle mitgeteilt worden sind (I, 1053 u. ff.); vielmehr hat sich die Thatsache, dass dieser Verlauf sowohl durch die Änderungen beeinflusst wird, welche der gelöste Anteil, wie die, welche die feste Phase mit der Temperatur erfährt, eben in der Unmöglichkeit geltend gemacht, diese individuellen Mannigfaltigkeiten in eine allgemeine Formel zu fassen.

Der Fall liegt hier ganz ähnlich, wie der der gegenseitigen Beeinflussung des Dampfdruckes zweier Flüssigkeiten, die sich gegenseitig reichlich lösen, und ebenso wie in jenem Falle werden wir über die beiden Enden der Löslichkeitslinie allgemeine Auskunft haben können, während die Mitte das Gebiet der individuellen Mannigfaltigkeit ist.

Am einfachsten verhält sich das den grossen Konzentrationen zugehörige Ende, und die hier waltenden Gesetze sind bereits (I, 741), wenn auch unter ganz anderem Gesichtspunkte entwickelt worden. Vergegenwärtigen wir uns nämlich, dass die Löslichkeitslinie einer sehr konzentrierten Lösung, d. h. einer solchen, welche einen grossen Überschuss des im festen Zustande anwesenden Stoffes enthält, nichts anderes ist, als dessen Gefrierpunktslinie bei geringem Zusatze eines fremden Stoffes, des „Lösungsmittels", so kommen wir zu dem Schlusse, dass unter diesen Umständen die Löslichkeit einfach durch das Gesetz von Raoult-van't Hoff gegeben ist. Demnach ist bei äquimolekularen Mengen verschiedener „Lösungsmittel" die Gleichgewichtstemperatur unabhängig von der Natur dieser Zusätze, oder die Löslichkeit, gemessen durch den Molenbruch in der Lösung, ist unabhängig von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, und ändert sich mit der Temperatur proportional der Lösungswärme[1]).

---

[1]) Für die Leser, denen der 1891 erschienene erste Band dieses Lehrbuches nicht zur Hand ist, lasse ich die dort gegebene Ableitung des Gesetzes anmerkungsweise folgen: „Wir denken uns eine grosse Menge der Lösung, die aus n Molen des gelösten Stoffes und N Molen Lösungsmittel besteht. Die Temperatur T sei die Erstarrungstemperatur des reinen Lösungsmittels. Wir erniedrigen diese auf T — dT,

Die für diesen Vorgang geltende Formel ist

$$\frac{n/N}{\Delta T} = L/RT^2,$$

wo die Mole des festen Stoffes mit N, die des Zusatzes oder Lösungsmittels in dem hier benutzten Sinne mit n bezeichnet sind; L ist die molekulare Schmelzwärme des ersten Stoffes, T die absolute Temperatur.

Die Gleichung lehrt, dass die Löslichkeit unter der Voraussetzung grosser Konzentration des festen Stoffes in der Lösung sich mit der Temperatur in einem Verhältnis ändert, welches nur von den Eigenschaften dieses Stoffes, und nicht von denen des Lösungsmittels abhängt. Für einen bestimmten Wert von ΔT, d. h. für eine bestimmte Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, ist auch der Wert von n/N gegeben, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels; drückt man also die Löslichkeit durch den Molenbruch aus, so kann man sagen, dass die Löslichkeit der festen Stoffe in der Nähe ihres Schmelzpunktes für alle Lösungsmittel gleich ist.

Diese Beziehung gilt offenbar ganz allgemein für alle die Stoffe, die unter den hier bezeichneten Bedingungen flüssige Lösungen bilden können. Hierfür ist es auch gleichgültig, ob die Fähigkeit der gegenseitigen Lösung im flüssigen Zustande unbegrenzt ist, oder nicht. Nur wird in dem Falle der begrenzten Löslichkeit im flüssigen Zustande die Erscheinung dadurch verwickelter, dass die Linie des Gleichgewichts fest-flüssig durch eine zweite, unabhängige Gleichgewichtslinie flüssig-flüssig geschnitten wird. Dies ist nicht der einzige Umstand, der zu

---

bis sich das Lösungsmittel im festen Zustande ausscheidet, und lassen soviel davon erstarren, als zur Lösung eines Mols des Stoffes diente, also N/n Mole. Die hierbei auftretende Wärmemenge beträgt LN/n, wo L die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels ist. Jetzt trennen wir Eis und Lösung, und erwärmen beide auf die ursprüngliche Temperatur T, wobei das Eis schmilzt, und die Wärmemenge LN/n (bis auf ein unendlich Kleines) wieder frei wird. Die so erhaltene Menge des Lösungsmittels lassen wir endlich sich durch eine halbdurchlässige Scheidewand mit der Lösung mischen. Ist p deren osmotischer Druck, so gewinnen wir hierbei die Arbeit pv, wo v das Volum des Lösungsmittels ist, welches als Eis vorhanden war.

Nach dem mehrfach benutzten Satze verhält sich die bei einem umkehrbaren Kreisprozess zu gewinnende Arbeit zur Gesamtmenge der beteiligten Wärme, wie der benutzte Temperaturunterschied zu der Temperatur des Überganges. Die Arbeit ist pv, die Gesamtwärme LN/n; wir haben somit

$$pvn/LN = dT/T.$$

Nun ist $pv = RT$; die Konstante R hat den gewöhnlichen Wert von 2 cal. Es folgt somit

$$\frac{n/N}{dT} = L/2T^2.“$$

einer Unterbrechung der Lösungslinie führen kann. Auch hylotrope Umwandlungen aller Art, mit oder ohne Beteiligung des Lösungsmittels, können solche Unterbrechungen hervorbringen. Da auf alle diese Möglichkeiten später eingegangen werden soll, so kann ihre Betrachtung an dieser Stelle unterbleiben, um so mehr, als die allgemeinen Verhältnisse, zu deren Erörterung zunächst geschritten werden soll, durch sie nicht wesentlich berührt werden.

Die eben gegebene Gleichung ist unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass die Konzentration der Lösung in Bezug auf den festen Bestandteil sehr gross ist. Sie gilt also mit anderen Worten für das obere Ende der Lösungslinie, und ihre Anwendung wird um so unsicherer, je weiter man sich von diesem entfernt, und sich in mittlere Gebiete der Löslichkeit begiebt.

154. **Sehr kleine Konzentrationen.** Wir betrachten das andere Ende der Lösungslinie, wo die Menge des aufgelösten festen Stoffes sehr klein ist. Indem wir unter diesen Umständen die Gesetze des osmotischen Druckes in der Gestalt der Gasgesetze anwenden können, erhalten wir für die Lösung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit eine Gleichung, die mit der für die Verdampfung eines festen oder flüssigen Stoffes die grösste Ähnlichkeit hat, indem an Stelle des Dampfdruckes der osmotische Druck tritt.

Ersetzen wir daher in den Betrachtungen von S. 350 das Gebilde Flüssigkeit-Dampf durch ein Gebilde fester Stoff-Lösung, so können wir die dort vorausgesetzten Vorgänge mit Hilfe einer halbdurchlässigen Scheidewand wiederholen, und erhalten genau dieselben Gleichungen $dp/dT = Q/TV$ und unter Einführung der Gasgesetze $d \ln p/dT = Q/RT^2$, wo Q die Bedeutung der Lösungswärme erhält. Indessen ist hierbei zu beachten, dass entsprechend der Ableitung die Lösungswärme unter Einbeziehung der äusseren Arbeit, d. h. unter Überwindung des osmotischen Druckes p zu rechnen ist. Bei der experimentellen Bestimmung der Lösungswärme wird aber diese Bedingung nicht erfüllt; die Auflösung erfolgt durch das ungesättigte Lösungsmittel, ist also der Verdampfung in einen leeren Raum hinein zu vergleichen. Für diesen Fall gilt (S. 351) die Beziehung $d \ln c/dT = q/RT^2$, wo q die gewöhnliche Lösungswärme und c die Konzentration ist.

Diese Gleichung ist unabhängig durch van't Hoff[1]) und Le Chatelier[2]) aufgestellt und von dem ersteren auch an den vorhandenen Daten quan-

[1]) Arch. Neerl. **20**, 53. 1896.
[2]) Compt. rend. **100**, 441. 1885.

titativ geprüft worden (I, 1059). Wenn auch das Ergebnis der Prüfung unzweifelhaft im allgemeinen für die Gültigkeit der Gleichung spricht, so wäre eine genauere, auf den Punkt gerichtete Untersuchung einiger einfacher Fälle, insbesondere bei nichtdissociierten Stoffen, doch immer noch sehr zu wünschen.

Die Gleichung gilt vermöge ihrer Ableitung nur für sehr verdünnte Lösungen des festen Stoffes, bei denen die Gesetze des osmotischen Druckes noch die Gestalt der einfachen Gasgesetze haben. Vergleicht man sie indessen mit der S. 786 gegebenen Gleichung für sehr grosse Konzentrationen des festen Stoffes in der Lösung, so zeigen sich beide identisch. Denn da in der obenstehenden Gleichung die Einheit der Konzentration gleichgültig ist, indem $d \ln c$ von dieser Einheit unabhängig ist, so kann man in den sehr konzentrierten Lösungen diese durch den Molenbruch $N/(N+n)$ ersetzen. Entwickelt man aber unter der Voraussetzung, dass N sehr gross gegen n ist, den Logarithmus in eine Reihe, so ergiebt sich die S. 786 gegebene Formel.

Wir kommen also anscheinend zu dem Ergebnisse, dass für die beiden Enden der Lösungslinie die gleiche Formel gilt. Dies wäre aber nur unter der Voraussetzung richtig, dass man für die beiden Enden den gleichen Wert der Lösungswärme benutzen kann. Nun hat q für hohe Konzentrationen, also in der Nähe des Schmelzpunktes den Wert der Schmelzwärme, denn die von der Vermischung der Schmelze mit dem zugesetzten Stoff herrührende Wärmemenge ist nur ein kleiner Teil der gesamten Wärmetönung des Vorganges, entsprechend der Voraussetzung, dass dieser Zusatz selbst klein ist. Hier wird also die Löslichkeit in der That entsprechend den S. 786 gegebenen Betrachtungen unabhängig von der Natur des Zusatzes oder des Lösungsmittels sein.

Anders aber wird es sich am anderen Ende der Lösungslinie verhalten. Hier löst sich der feste Stoff in einem Mittel auf, das vorwiegend aus dem anderen Bestandteile besteht; denken wir uns ihn erst geschmolzen und dann mit der Flüssigkeit vermischt, so fügt sich der Schmelzwärme noch die positive oder negative Wärmetönung hinzu, die von der Wechselwirkung der beiden Flüssigkeiten herrührt. Diese hat gerade im vorliegenden Falle ihren höchsten Wert (für die Einheit des gelösten Stoffes) erreicht, und ist von der Natur des Lösungsmittels nicht minder abhängig, als von der des Gelösten. Es wird also an dieser Stelle die Gestalt der Lösungslinie durch einen spezifischen Faktor beeinflusst, der von der Natur der beiden beteiligten Stoffe herrührt, und der erfahrungsmässig den anderen Anteil der Lösungswärme, der von der Verflüssigung des festen Stoffes herrührt, weit übertreffen kann.

Durch diese Betrachtungen wird die vollständige Analogie dieses Falles mit einem anderen hergestellt, an den er von vornherein erinnerte: mit der Lösung der Gase und Dämpfe in Flüssigkeiten. In beiden Fällen treten beim Vorwiegen des einen Bestandteils einfache Gesetze ein. Eines von diesen, nämlich das für den im Übermasse vorhandenen Bestandteil geltende, ist allgemein und unabhängig von der Beschaffenheit des Zusatzes, wenn dieser in äquimolekularen Mengen verwendet wird. Das andere dagegen, das sich auf den in geringer Menge vorhandenen Bestandteil bezieht, enthält eine spezifische Konstante, welche von der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Stoffe herrührt, und diese zum Ausdruck bringt.

155. **Die einfachste Lösungslinie.** Der Umstand, dass beide Enden der Lösungslinie durch analoge Gesetze beherrscht sind, ergiebt als den einfachsten der möglichen Fälle den, dass für alle Konzentrationen das gleiche Gesetz sich anwenden lässt. Und zwar wird man nach Analogie des Falles der sich nicht gegenseitig beeinflussenden Flüssigkeiten den Molenbruch $N/(N+n)$ als das Mass der Konzentration oder wirksamen Menge anzunehmen haben (S. 612). Da ferner die flüssig gedachten Stoffe sich gegenseitig nicht beeinflussen sollen, so muss ihre Mischungswärme gleich Null sein. Dadurch geht die Lösungswärme q der Gleichung

$$d \ln c / dT = q / RT^2$$

in die Schmelzwärme des festen Stoffes über.

Überlegungen dieser Art sind zuerst von J. Schröder[1]) angestellt worden, wenn auch in etwas anderem Zusammenhange. Unter der Annahme, dass q von der Temperatur unabhängig ist, dass also die Wärmekapazität der Lösung sich additiv aus denen der Bestandteile zusammensetzt, integriert er die Gleichung, und erhält zunächst $\ln c = q/RT + C$. Zur Entfernung der Integrationskonstanten C wendet er die Gleichung auf die Konzentration 1, d. h. den reinen festen Stoff an; dann wird $\ln c = 0$ und $C = q/RT_0$, wo T_0 die Schmelztemperatur ist. Hieraus ergiebt sich die Integralformel

$$\ln c = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right),$$

welche die Abhängigkeit der Löslichkeit c von der Temperatur darstellt[2]).

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 449. 1893.

[2]) In seiner Abhandlung (a. a. O. S. 452) bemerkt Schröder, dass die obenstehende Gleichung die Beziehung $q/T = L/T_0 = \text{const.}$ mit sich bringe, wo q

Diese einfachsten Verhältnisse, welche bei der Ableitung der angegebenen Beziehung vorausgesetzt waren, liessen sich am ehesten bei den Lösungen von festen Kohlenwasserstoffen oder ihren Halogenabkömmlingen in entsprechenden Flüssigkeiten erwarten, weil hier der Grad der gegenseitigen Beeinflussung am geringsten anzunehmen war. Demgemäss bestimmte J. Schröder die Löslichkeit von p-Dibrombenzol und von Naphtalin in verschiedenen derartigen Lösungsmitteln; zum Vergleich und um die Abweichung im Falle komplexer Lösungsmittel zu zeigen, wurden auch einige Alkohole benutzt.

Die Ergebnisse sind übersichtlich in der beistehenden Fig. 134 dargestellt. In dieser beziehen sich die mit Kreuzen bezeichneten Kurven auf Naphtalin, die mit Punkten auf Dibrombenzol. Die Lösungsmittel sind mit Buchstaben angegeben, und zwar bedeutet: a Äthylalkohol, b Propylalkohol, c Isobutylalkohol, d Äthyläther, f Benzol, g Brombenzol. Als Abscisse ist der Molenbruch, als Ordinate die vom Schmelzpunkt abwärts gezählte Temperatur benutzt worden.

Wie man sieht, fallen einerseits die Kurven der Alkohole, andererseits die der Kohlenwasserstoffe und des Äthers ziemlich nahe zusammen und zeigen so, dass wirklich im Grenzfalle die Löslichkeit nur eine Funktion des Molenbruchs ist. Alle diese sind Lösungen von p-Dibrombenzol. Die Lösungen von Naphtalin in Benzol, Chlorbenzol, Tetrachlormethan sind mit h, i und j bezeichnet.

Berechnet man gemäss der Formel S. 789 die Schmelzwärme aus den verschiedenen Kurven, so erhält man Zahlen, die zwischen 45 K und 50 K schwanken. Sie sind für beide gelöste Stoffe gleich, wie sich auch aus dem Zusammenfallen der Löslichkeitslinien entnehmen

---

die Lösungswärme bei der Temperatur T und L die Schmelzwärme ist. Doch ist dies ein Widerspruch mit der Voraussetzung der Integration, wonach q konstant und unabhängig von der Temperatur sein soll. Da aber umgekehrt die Entwicklung der Voraussetzung, dass sich die Lösungswärme in der angegebenen Weise mit der Temperatur ändere, wegen der Übereinstimmung der Funktion mit der Troutonschen Regel (I, 354) ein gewisses Interesse hat, so soll die Integration der ursprünglichen Gleichung auch unter dieser Voraussetzung ausgeführt werden.

Ersetzt man q in der Gleichung durch den Wert LT/T_0, so ist das Integral $\ln c = L \ln T/RT + \text{const.}$ Wird die Konstante in derselben Weise eliminiert, wie oben, so folgt $\ln c = \frac{L}{RT_0} \ln \frac{T}{T_0}$, oder $c = T \frac{e^{\frac{L}{RT_0}}}{T_0}$. Die Löslichkeit würde also proportional der absoluten Temperatur wachsen, da alle übrigen Werte in dem Ausdrucke konstant sind. Die von Schröder beobachteten Löslichkeitskurven weichen indessen von der Geraden zu stark ab, als dass man die Beziehung als zutreffend ansehen könnte.

. Die Schmelzwärme des Naphtalins ist durch Alluard zu 45·3 K
mmt worden, aus der molekularen Schmelzpunktserniedrigung be-
net sie sich zu 45·4 K. Es besteht also auch in dieser Beziehung
lich gute Übereinstimmung.

Fig. 134.

Eine andere Bestätigung wurde dadurch erbracht, dass die Löslich-
von p-Dibrombenzol in verschiedenen Gemengen von Benzol und
roform gemessen wurde; es ergab sich, dass bei gleicher Gesamt-
der Mole des Lösungsmittels und gleicher Temperatur auch gleiche
ichkeit beobachtet wurde.

156. **Der Verlauf der Lösungslinie.** Je nachdem die Lösungs-
ne als konstant, oder als der absoluten Temperatur umgekehrt
ortional angenommen wird, erhalten wir unter den im vorigen
graphen gemachten Voraussetzungen für die Lösungslinie entweder

eine Exponentialkurve oder eine Gerade, wenn wir als Argumente den Molenbruch und die Temperatur nehmen. Von diesen Normalformen weichen die wirklichen Lösungslinien in sehr mannigfaltiger Weise ab, und wir können uns einen allgemeinen Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten verschaffen, wenn wir die typischen Fälle aufstellen.

Hierbei ist vorauszuschicken, dass es im allgemeinen nicht möglich ist, vollständige x-T-Kurven experimentell zu beobachten. Durch eine Extrapolation, die heutzutage nicht mehr sehr weit ist, können wir die Behauptung aufstellen, dass bei hinreichend niedriger Temperatur alle Stoffe in den festen Zustand übergehen. In der Nähe seines Erstarrungspunktes wird also ein jeder Stoff aufhören müssen, als flüssiges Lösungsmittel zu wirken, und die Lösungslinie wird sich unter den Erstarrungspunkt nur um ein gewisses Stück verfolgen lassen. Dieses Stück besteht aus einem stabilen Anteile, der bis zu der Temperatur geht, wo die gesättigte Lösung mit den Krystallen des festen Lösungsmittels im Gleichgewicht ist. Im Anschluss an den zuerst genauer studierten derartigen Fall bei wässerigen Lösungen nennt man diesen Punkt den kryohydratischen (vgl. I, 777). Weiter lässt sich die Lösungslinie rückwärts noch in das dort angrenzende metastabile Gebiet verfolgen. Die Lösung ist dort in bezug auf die feste Form des Lösungsmittels übersättigt, und hat alle Eigenschaften dieses Zustandes (S. 782). Wo das freiwillige Auftreten der festen Form nicht hintangehalten werden kann, hört die Möglichkeit der Untersuchung der Lösungslinie auf; hier liegt also praktisch ihre untere Grenze.

Die obere Grenze liegt, wie schon dargelegt wurde, beim Schmelzpunkt des reinen, von Lösungsmittel freien festen Stoffes.

Zwischen diesen beiden Grenzen sind weitere Unterbrechungen der Lösungslinie möglich; sie stellen sich ein, wenn die feste Phase des Gebildes flüssig wird, ohne dabei sich vollständig aufzulösen. Diese Erscheinung des Schmelzens unter dem Lösungsmittel tritt bei niedrig schmelzenden und wenig löslichen festen Stoffen häufig genug ein. Sie lässt sich als die Folge einer Durchschneidung der Lösungslinie fest-flüssig durch eine andere flüssig-flüssig, die zwischen denselben Stoffen auftritt, auffassen, und ihre genauere Betrachtung wird später bei der allgemeinen Behandlung der Durchschneidungsvorgänge univarianter Linien vorgenommen werden. Durch einen solchen Umstand wird aus der Lösungslinie ein mittleres Stück herausgeschnitten und der Beobachtung entzogen. Wegen der Unmöglichkeit, Überschreitungen in Gebilden zu erzielen, aus denen sich Flüssigkeiten abscheiden können (S. 696), sind die Gebiete zwischen diesen Durchschnittspunkten beider-

seits experimentell unzugänglich. Die sich aus der Erfahrung und theoretisch aus der Phasenregel ergebende Thatsache, dass die beiden Enden solcher herausgeschnittener Gebiete bei derselben Temperatur liegen, und nur durch die Werte der Konzentrationen verschieden sind, wird gleichfalls später erörtert werden.

Andere Arten, wie die Lösungslinie unterbrochen werden kann, liegen in der Möglichkeit anderer hylotroper Umwandlungen innerhalb des Temperaturgebietes der Lösung. Von solchen sind insbesondere die polymorphen Umwandlungen zu erwähnen. Liegt ein Umwandlungspunkt innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes, so schneiden sich in diesem Punkte die Lösungslinien der beiden Formen, ganz ebenso, wie sich im Übergangspunkte die beiden Dampfdrucklinien schneiden. Da hier im allgemeinen Überschreitungen leicht eintreten, so lassen sich meist beide Linien über ein mehr oder weniger breites gemeinsames Temperaturgebiet verfolgen. Doch gelangt man notwendig beiderseits schliesslich in das instabile Gebiet, wo die Umwandlung nicht dauernd verhindert werden kann, und damit an die Enden der Lösungslinien. Durch den Umstand, dass die gegenseitige Umwandlung gerade unter Mitwirkung eines Lösungsmittels besonders leicht erfolgt, ist eine Ursache gegeben, welche verkürzend auf die zugänglichen Gebiete der Lösungslinie wirkt.

Nach diesen Vorbemerkungen können wir an die Übersicht der Lösungslinien geben, von denen die einfachsten Fälle in Fig. 135, 136 und 137 dargestellt sind.

157. **Verschiedene Gestalten der Lösungslinie.** Ähnlich, wie S. 617 die möglichen Formen der Dampfdrucklinien untersucht worden waren, um eine Übersicht der in Wirklichkeit denkbaren Fälle zu gewinnen, kann man eine Zusammenstellung der denkbaren Fälle der Lösungslinien ausführen, die zur Klärung der Beobachtungsergebnisse in diesem Gebiete von Nutzen sein wird.

Als Koordinaten der Lösungslinie benutzen wir zunächst den Molenbruch und die Temperatur; ersteren wesentlich deshalb, weil er ein endliches Diagramm ergiebt. Für die Untersuchung des Zusammenhanges der Lösungslinie mit der Lösungswärme wird es vorteilhafter sein, statt des Molenbruches seinen Logarithmus zu nehmen, weil er der Lösungswärme proportional ist (S. 787) und dadurch eine einfachere Deutung der auftretenden Formen ermöglicht; für den augenblicklichen Zweck können wir indessen auf diesen Vorteil verzichten.

Demnach haben wir zunächst die in Fig. 135 bis 137 dargestellten einfachsten Gestalten der Lösungslinie. Der Auslauf dieser Linie nach der Seite der höchsten Temperaturen muss immer, wie in der Figur

gezeichnet, nach rechts ansteigend sein. Denn da dieses Ende die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Lösungsmittels des festen Stoffes

Fig. 135.

durch geringe Mengen des Lösungsmittels darstellt, so muss notwendig die Konzentration des ersteren in dem Gefäss der Lösung mit steigender Temperatur zunehmen, bis der Molenbruch beim Schmelzpunkt den höchsten Wert Eins erreicht. Die Lösungswärme geht hier in die Schmelzwärme über, und da diese erfahrungsmässig immer positiv ist, d. h. einer Wärmeaufnahme entspricht, so ist dieser Gang für das Ende der Lösungslinie allgemein.

Fig. 136.

Ebenso muss der Beginn der Lösungslinie bei tiefen Temperaturen, wie in den Figuren gezeichnet, nach rechts (auf- oder absteigend) verlaufen. Denn wir werden später

Fig. 137.

sehen, dass linksläufige Lösungslinien überhaupt nicht vorkommen können, sondern zum Auftreten neuer Phasen führ

Während in den Linien 1 bis 3 die Krümmung immer in einem Sinne sich ändert, so dass die Linien entweder nach der Temperaturachse nur konkav oder nur konvex (mit der Geraden als Mittelfall) verlaufen, haben wir in 4 und 5 Fälle, in denen die Linien je einen Wendepunkt haben. Man kann sie als Zusammenstellungen der Linien 1 und 3 auffassen, d. h. die Ursachen, welche diese beiden Formen ergeben, sind in 4 und 5 an demselben Stoffpaar thätig, nur bei verschiedenen Temperaturen.

Machen sich diese Ursachen noch kräftiger geltend, so erscheint an Stelle des blossen Wendepunktes eine S-förmige Krümmung. Diese kann wie in 6 nach der Achse des Molenbruches, oder wie in 7 nach der Achse der Temperatur entwickelt sein; beide Fälle bedingen wesentlich verschiedene Erscheinungen.

Der einfachere Fall wird durch 6 dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zuerst zu, erreicht ein Maximum, nimmt dann wieder bis zu einem Minimum ab, und erhebt sich von da ab schliesslich mit steigenden Werten bis zum Schmelzpunkt des festen Stoffes.

Wir haben hier den bemerkenswerten Fall der Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur. Zwischen den durch Sterne gekennzeichneten Werten des relativen Maximums und Minimums der Konzentration gehören, wie man aus der Zeichnung ersieht, zu jeder Konzentration drei verschiedene Temperaturen, d. h. es kann dieselbe Lösung bei drei verschiedenen Temperaturen mit dem festen Stoffe im Gleichgewicht sein. Ist aus einem der oben angegebenen Gründe nicht die ganze Lösungslinie der Beobachtung zugänglich, so kann sich die Zahl solcher korrespondierenden Temperaturen auf zwei beschränken.

Aus der durch 5 gekennzeichneten Lösungslinie entwickelt sich die Form 7, Fig. 136. Hier ist die S-förmige Schleife anders gelagert, und man würde nach der Analogie auf die Möglichkeit von drei verschiedenen Konzentrationen schliessen, die bei derselben Temperatur mit demselben festen Stoffe im Gleichgewicht sind. Doch würde ein solcher Schluss irrig sein, denn diese drei Zustände lassen sich nicht verwirklichen.

Um die Unmöglichkeit eines derartigen Verlaufes einzusehen, vergegenwärtige man sich die Bedeutung der Lösungslinie. Sie trennt die Konzentrationen der Lösung, welche dem nichtgesättigten Zustande entsprechen, und die zur rechten Seite der Linie liegen, von den einer Übersättigung entsprechenden auf der linken Seite. Die Punkte der Linie selbst stellen die Konzentrationen der Lösung dar, die bei den entsprechenden Temperaturen mit dem festen Stoffe im Gleichgewicht sind.

Bei dem durch die Linie 7 angegebenen Verlaufe, der zur besseren Anschauung in Fig. 138 noch einmal gezeichnet ist, würde eine Lösung, die durch den Punkt c dargestellt ist, ungesättigt sein; sie würde also zugefügte Mengen des festen Stoffes auflösen, oder man könnte ihr Lösungsmittel bis zu einem gewissen Betrage entziehen, worauf sie den festen Stoff ausscheiden würde. Dies würde, wenn der Vorgang bei konstanter Temperatur durchgeführt wird, einer Bewegung des Punktes c nach oben, also nach d entsprechen. Fügen wir nun umgekehrt Lösungsmittel bei konstanter Temperatur zu, so bewegt sich der Punkt senkrecht nach unten und gelangt bei e wieder auf die Sättigungslinie. Die Lösung müsste also durch Zufügung des Lösungsmittels, oder, was dasselbe ist, durch Entziehung des Gelösten dazu gebracht werden können, dass sie den gelösten Stoff abscheidet. Eine solche Forderung erscheint widersinnig, und deshalb ist eine rückläufige Lösungslinie ausgeschlossen.

Fig. 138.

Ist sonach eine Linie von der Gestalt 7 nicht in Wirklichkeit herstellbar, so kann man sich doch die Frage stellen, ob dieser Form nicht eine ebenso theoretische Bedeutung zukommt, wie der ganz entsprechenden „theoretischen" Druck-Temperaturlinie beim Übergange der Flüssigkeiten in den Gaszustand (I, 297); ein noch näher liegender Fall von solcher Beschaffenheit liegt in der Teildrucklinie gewisser Flüssigkeitsgemische (S. 690) vor. In jenen Fällen wurde die Unmöglichkeit der theoretischen Kurve stets auf dieselbe Weise umgangen: es trat eine neue Phase auf, durch welche an der Stelle der S-förmigen Linie eine Gerade erscheint. Durch diese neue Phase bleibt der Druck nicht mehr eine Funktion des Mischungsverhältnisses, sondern wird von diesem unabhängig. Diese Rolle übernimmt im vorliegenden Falle eine flüssige Phase, und die Erscheinung besteht darin, dass der feste Stoff unter dem Lösungsmittel schmilzt, bez. sich aus der Schmelze des festen Stoffes eine Lösung mit überwiegendem Lösungsmittel aussondert.

Werden also bei gegebener Temperatur zu dem Lösungsmittel wachsende Mengen des festen Stoffes gesetzt, so lösen sich diese erst vollständig auf, bis der entsprechende Punkt der Lösungslinie erreicht ist. Erhöht man die Temperatur, so bleiben die Erscheinungen zunächst dieselben, nur dass die Löslichkeit zunimmt. Schliesslich wird aber eine Temperatur erreicht, wo der feste Stoff unter der Lösung schmilzt,

und man hat an dieser Stelle ein nonvariantes vierphasiges Gebilde, wo neben Lösung und Dampf noch der feste Stoff und seine (lösungsmittelhaltige) Schmelze vorhanden ist. Wird bei dieser Temperatur weiterer fester Stoff zugefügt, so ändert sich auch bei Wärmezufuhr die Temperatur nicht, denn der feste Stoff verflüssigt sich, und das Gebilde verhält sich wie das nonvariante Gebilde Eis-Wasser-Dampf.

Wird umgekehrt dem festen Stoffe bei seinem Schmelzpunkte etwas Lösungsmittel zugefügt, so muss man die Temperatur zur Erhaltung des Gleichgewichts sinken lassen; man bewegt sich auf der oberhalb b gelegenen Linie abwärts. Bei einer bestimmten Temperatur löst dann die Schmelze nicht mehr vollständig das zugefügte Lösungsmittel, sondern dieses scheidet sich (gesättigt mit dem festen Stoffe) ab. Wir haben in diesem Punkte wieder ein nonvariantes Gleichgewicht aus dem festen Körper, Dampf, Lösung und Schmelze. Wird bei dieser Temperatur weiteres Lösungsmittel zugefügt, so ändert sich die Temperatur auch bei Wärmezufuhr nicht, sondern es geht ein entsprechender Teil des festen Stoffes in gesättigte Lösung über, so lange alle vier Phasen vertreten bleiben.

Wir haben also, vom anderen Ende der Lösungslinie ausgehend, ein Gleichgewicht erhalten, das aus denselben Phasen besteht, wie das erste, und mit diesem in der That in allen Stücken identisch ist. Denn da beide Gleichgewichte vierphasig sind, so besteht keine Freiheit mehr, und die beiden Gebilde müssen auch bezüglich der Temperatur und der Zusammensetzung der einzelnen Phasen übereinstimmen. Eine Änderung in der Gesamtzusammensetzung ändert nur die relativen Mengen der vorhandenen Phasen, was definitionsgemäss ohne Einfluss auf das Gleichgewicht ist.

Diese letzte Bemerkung lässt gleichzeitig erkennen, dass der hier geforderte Zustand nur dadurch erreicht werden kann, dass zwei Phasen von veränderlicher Zusammensetzung, d. h. zwei Lösungen entstehen. Durch das Auftreten einer zweiten festen Phase würde sich die Forderung, dass ein nonvariantes Gebilde bei willkürlicher Gesamtzusammensetzung entstehen soll, nicht erfüllen lassen.

In diesen Erwägungen ist endlich auch der Grund gegeben, aus welchem die Lösungslinie nur nach rechts verlaufen kann.

Eine weitere Mannigfaltigkeit ist endlich durch die in Fig. 137 zusammengestellten Linien gegeben. Die nach unten konvexe Form kann nämlich so weit gesteigert werden, dass die Löslichkeit bereits beim Beginn der Lösungslinie mit steigender Temperatur abnimmt. Der weitere Verlauf kann dann fortdauernd konvex nach unten sein, 8,

oder einen Wendepunkt aufweisen, 9, oder endlich eine S-förmige Krümmung enthalten, 10. Da man 8 als einen oberen Teil von 6 auffassen kann, und auch die anderen Formen keine Eigenschaften ergeben, die von den bereits besprochenen verschieden sind, so bedürfen sie keiner neuen Erörterung. Auch braucht kaum erwähnt zu werden, dass aus den gegebenen Elementen sich noch andere Gesamtkurven zusammenstellen lassen. Die dabei entstehenden Mannigfaltigkeiten ergeben aber nirgends neue Beziehungen.

Als wesentlicher Punkt soll noch hervorgehoben werden, dass bei aller Verschiedenheit der Lösungslinien doch ein stetiger Verlauf bei allen vorausgesetzt werden muss. Denn dieser Verlauf ist in seiner Richtung wesentlich durch den Wert der Lösungswärme gegeben; diese aber kann nur stetige Änderungen erleiden, so lange die Phasen selbst sich stetig ändern. Nur in Punkten, wo eine vorhandene Phase verschwindet und sich in eine andere von anderen Eigenschaften verwandelt, erfährt die Lösungswärme eine sprunghafte Änderung. Diese führt zu einem Sprung in dem Differentialquotienten dx/dT, und damit zu einem Knick (nicht einem Sprung, vgl. weiter unten) in der Lösungslinie. Umgekehrt beweist ein Knick in dieser Linie einen Sprung in der Lösungswärme und damit eine unstetige Zustandsänderung einer der Phasen. Diese Unstetigkeit wird sich notwendig an der festen Phase vorfinden, da in der Dampfphase solche Unstetigkeiten ausgeschlossen sind.

An späterer Stelle wird gezeigt werden, dass solche Knicke immer als Durchschnitte zweier stetiger Lösungslinien aufzufassen sind, die sich auf verschiedene Phasen neben der Lösung beziehen. Die zu denselben Phasen gehörigen Lösungslinien sind daher immer stetig. Die Knickstellen der Lösungslinien bezeichnen die Temperaturen, bei denen die Umwandlung der neben der Lösung anwesenden Phase erfolgt. Auch hier ist die Analogie mit den Dämpfen durchgängig vorhanden (S. 437).

Überblickt man die Gesamtheit der Linien, so zeigt sich im allgemeinen positives Ansteigen der Lösungslinien als die Regel, während negative Differentialquotienten seltener erscheinen. Demgemäss sind auch Maxima oder Minima der Löslichkeit auf einzelne Fälle beschränkt; letztere treten bei 6, 8, 9 und 10 auf; ein Maximum der Löslichkeit ist gar nur im Falle 6 vorhanden, und man darf aus zu Tage liegenden Gründen sagen, dass eine vollständige Lösungslinie, die ein Maximum enthält, dahinter ein Minimum haben muss, weil zum Schluss die Linie jedenfalls aufsteigt.

Wenn auch in den zusammengestellten Fällen nicht alle Möglichkeiten erschöpft sind, so lehrt doch ein Vergleich mit der Erfahrung, so weit sie bisher reicht, dass in der That die eben angedeutete annähernde Statistik auch bezüglich der wirklichen Erscheinungen zutrifft. Die mit steigender Temperatur wachsende Löslichkeit ist bei weitem der häufigste Fall, und von jeher hat man den umgekehrten Fall als einigermassen abnorm angesehen.

158. **Die Lösungswärme.** Zwischen dem Einflusse der Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht und der dabei erfolgenden Wärmetönung besteht eine Beziehung, die bereits mehrfach erwähnt worden ist, und welche die eine der beiden Grössen innerhalb gewisser Grenzen aus der anderen ableiten lässt.

In ihrer allgemeinsten Gestalt erscheint diese Beziehung als eine Differentialgleichung von der Form $dp/dT = dQ/Tdv$ (vgl. S. 787), wo p in der Anwendung auf Lösungen den osmotischen Druck, T die absolute Temperatur bedeutet; dv und dQ sind die bei einer isothermen unendlich kleinen Zustandsänderung gleichzeitig erfolgenden Änderungen des Volums und des Wärmeinhalts, während dp und dT die Zunahme des osmotischen Druckes mit der Temperatur bei konstantem Volum, d. h. ohne äussere Arbeit bedeuten.

In dem hier vorliegenden Falle einer Phase von unveränderlicher Zusammensetzung können die Grössen dQ und dv endlich genommen werden, da der Druck p der gesättigten Lösung nur eine Funktion der Temperatur, aber keine der relativen Mengen der Bestandteile ist, und wir haben $dp/dT = Q/Tv$; hier wird Q am besten als die Wärmetönung beim Übergange von einem Mol des festen Stoffes in den Zustand der gesättigten Lösung unter Aufnahme der erforderlichen Menge des Lösungsmittels, und v demgemäss das Molekularvolum der gesättigten Lösung minus dem des festen Stoffes gerechnet. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Vorgänge umkehrbar erfolgen. Zu diesem Zwecke ist die erforderliche Menge des Lösungsmittels durch eine halbdurchlässige Wand so zuzuführen, dass diese dabei stets eine dem osmotischen Drucke der gesättigten Lösung entsprechende Arbeit nach aussen leistet. Experimentell bewirkt man aber die Auflösung immer ohne die halbdurchlässige Wand, und es wird daher die entsprechende Energiemenge nicht aus dem Gebilde herausgenommen, und braucht daher auch nicht zugeführt zu werden. Bei verdünnten Lösungen, welche die Anwendung der Gasgesetze gestatten, beträgt diese Arbeit für ein Mol $pv = RT = 0{\cdot}02\,T\mathit{K}$; bei konzentrierten Lösungen ist der Betrag unbekannt, und man wird nur in erster Annäherung annehmen

dürfen, dass er von etwa gleicher Grössenordnung ist, wie die Volumenergie von einem Mol eines Gases.

Ferner muss man beachten, dass die Lösungswärme eine Funktion der Konzentration ist, und sich unter Umständen bedeutend mit dieser ändert. Entsprechend dem eben geschilderten Vorgange ist für q die Lösungswärme in Rechnung zu bringen, welche bei der Bildung der bei T^0 gesättigten Lösung aus reinem Wasser und festem Salz von gleicher Temperatur bethätigt wird. Auch ist nicht zu vergessen, dass die Wärmetönung im thermodynamischen Sinne zu rechnen ist, wonach die aufgenommenen Mengen positiv erscheinen, und nicht die abgegebenen, wie letzteres in der Thermochemie üblich ist. Da die erstere Rechnungsweise jedenfalls die rationellere ist, so soll sie hier beibehalten werden, und bei der Einführung der thermochemischen Zahlen in die Gleichung muss daher deren Zeichen umgekehrt werden.

Bezeichnet man mit q die Lösungswärme zur gesättigten Lösung, so ist die beim isothermen Lösungsvorgange zuzuführende Wärme gleich dieser vermehrt um die äussere Arbeit, also $Q = q + pv$ zu setzen, und wir erhalten die Formel $dp/dT = (q + pv)/Tv$.

Der Ausdruck gestattet kaum eine unmittelbare Verwendung, da die in ihn eintretenden Grössen der Messung nicht alle zugänglich sind. Weder der osmotische Druck p, noch sein Temperaturkoëffizient dp/dT kann bei konzentrierteren Lösungen mit den jetzt zu Gebote stehenden Mitteln bestimmt werden, wenn auch die anderen Grössen allerdings gemessen werden können. Es ist deshalb durch Roozeboom[1]) folgende Umformung vorgenommen worden.

Man zerlegt die Änderung des osmotischen Druckes mit der Temperatur in einen Anteil, der nur von der Temperaturerhöhung herrührt, und einen anderen, der durch die Änderung der Konzentration bewirkt wird. Denn es ist, wenn $c = \frac{1}{v}$ die Konzentration bedeutet,

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_c + \left(\frac{dp}{dc}\right)_T \cdot \frac{dc}{dT},$$

und daher

$$\frac{dc}{dT} = \frac{\frac{dp}{dT} - \left(\frac{dp}{dT}\right)_c}{\left(\frac{dp}{dc}\right)_T}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 58. 1889. Vergl. auch van't Hoff, Vorlesungen über theor. und phys. Chemie, S. 30. 1898.

Wird hierin $\frac{dp}{dT}$ aus der Gleichung $\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{Tv} = \frac{Qc}{T}$ ersetzt, und $\left(\frac{dp}{dT}\right)_c$ durch den enstprechenden Wert $\frac{Q'c}{T}$, so folgt

$$\frac{dc/c}{dT} = \frac{d\ln c}{dT} = \frac{Q - Q'}{T\left(\frac{dp}{dc}\right)_T},$$

oder, wenn man $Q - Q' = \varrho$ setzt,

$$\frac{d\ln c}{dT} = \frac{\varrho}{T\left(\frac{dp}{dc}\right)_T}.$$

Hierin ist noch die Bedeutung von Q' und demnach von ϱ festzustellen. Man gelangt dazu durch die folgende Überlegung.

Die Lösungswärme Q bezieht sich auf die Bildung einer gesättigten Lösung aus reinem Lösungsmittel und fester Substanz, und um den Vorgang rückgängig zu machen, müssen beide wieder getrennt werden. Dies kann entweder unmittelbar geschehen, oder in zwei Stufen wie folgt. Zuerst wird aus einer sehr grossen Menge der gesättigten Lösung durch eine halbdurchlässige Scheidewand das reine Lösungsmittel entfernt, und zwar in solcher Menge, als zur Lösung von einem Mol des festen Stoffes erforderlich war; die Menge der Lösung ist dabei als so gross angenommen, dass ihre Konzentration durch die Entziehung nicht merkbar geändert wird. Dann lässt man den festen Körper auskrystallisieren, bis ein Mol von ihm sich abgeschieden hat. Das Ergebnis dieser beiden Vorgänge ist gleich der Trennung von einem Mol des festen Stoffes aus seiner gesättigten Lösung, und die Wärmemengen, die bei den beiden ersten Vorgängen bethätigt wurden, müssen gleich der Lösungswärme zu gesättigter Lösung (mit umgekehrtem Zeichen) sein.

Nun ist die erste dieser Wärmemengen die Grösse Q' aus der Gleichung $\left(\frac{dp}{dT}\right)_c = \frac{Q'c}{T}$, da bei dieser die Voraussetzung gemacht worden war, dass die osmotische Arbeit ohne Änderung der Konzentration bewerkstelligt werden sollte; die Differenz $Q - Q' = \varrho$ ist also die Auflösungswärme des Stoffes in seiner gesättigten Lösung[1]). Die Deutung der Gleichung

[1]) Man erhält eine Vorstellung von dieser Grösse, wenn man sich die Lösung sehr schwach übersättigt denkt, und nun durch einen Keim des Stoffes die Krystallisation auslöst; die hierbei auftretende Wärmemenge ist von ϱ um so weniger verschieden, je geringer die Übersättigung war. Hierin liegt gleichzeitig ein Verfahren zur experimentellen Bestimmung dieser Grösse.

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\varrho}{T\left(\frac{dp}{dc}\right)_T}$$

ist also die, dass die verhältnismässige Änderung der Konzentration mit der Temperatur der Wärmetönung proportional ist, welche durch die Aufnahme von einem Mol des festen Stoffes durch seine gesättigte Lösung unter unbegrenzt kleiner Änderung der Konzentration entwickelt wird.

Hierbei kommt noch das Zeichen von $\left(\frac{dp}{dc}\right)_T$ in Frage. Nun haben wir bisher allgemein das Postulat ausgesprochen, dass der osmotische Druck mit der Konzentration gleichzeitig wachsen soll, und es hatte sich ergeben, dass in allen Fällen, wo ein umgekehrtes Verhalten hätte Platz greifen müssen, neue Erscheinungen eingetreten sind, durch welche dies verhindert worden ist. Dadurch darf das Postulat als experimentell gerechtfertigt angesehen werden, und man kann fordern, dass der osmotische Druck immer mit der Konzentration gleichzeitig zu- und abnimmt, oder dass $\left(\frac{dp}{dc}\right)_T$ positiv ist. Über seinen Wert lässt sich bei konzentrierten Lösungen allerdings nichts aussagen.

Somit führt die Erörterung zu dem Schlusse, dass die Änderung der Konzentration mit der Temperatur so erfolgt, dass ihr Zeichen mit dem der dabei eintretenden Wärmetönung (der Lösungswärme in gesättigter Lösung) übereinstimmt. Man findet somit einen weiteren Fall des Satzes über die zwangsweise Verschiebung des Gleichgewichts (S. 307) vor, und hätte das qualitative Ergebnis, auf das wir uns zunächst beschränken müssen, auch durch die sinngemässe Anwendung jenes Satzes gewinnen können [1]).

Für den Fall verdünnter Lösungen, wo sich die einfachen Gesetze des osmotischen Druckes einführen lassen, geht diese Gleichung in die von van't Hoff und Le Chatelier gegebene (S. 787) über. Ihre Integration unter der Voraussetzung einer konstanten Lösungswärme q giebt

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

in welcher Form sie der Prüfung leicht zugänglich ist.

In dieser für wenig lösliche Stoffe, die verdünnte Lösungen geben, gültigen Gestalt kann die Lösungswärme q auch als unabhängig vom

[1]) Eingehende Erörterungen über diese Fragen hat B. Roozeboom (Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 49. 1889 und ausführlicher Rec. Pays-Bas **5**, 335. 1886) angestellt, auf welche verwiesen sei. Vgl. auch van Deventer und van de Stadt, Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 43. 1892.

Sättigungsgrade angesehen werden, und die Notwendigkeit, verschiedene Lösungswärmen zu unterscheiden, fällt weg. Bei leichter löslichen Stoffen dagegen kann die Lösungswärme sich so sehr mit der Konzentration ändern, dass sie sogar ihr Zeichen wechselt. Experimentell pflegt man die Lösungswärme bei geringer Konzentration zu messen und erhält so eine Grösse, die man die erste Lösungswärme nennen könnte; für die Formel kommt aber umgekehrt die Lösungswärme in gesättigter Lösung, die letzte Lösungswärme in Betracht. Dazwischen liegt die in der dp/dT-Formel auftretende ganze Lösungswärme, welche für den Übergang des reinen Lösungsmittels in die gesättigte Lösung gilt.

Einen Fall, in welchem diese verschiedenen Lösungswärmen nicht nur der Grösse, sondern auch dem Zeichen nach verschieden sind, haben Reicher und van Deventer[1]) untersucht.

Während nämlich Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) sich mit steigender Temperatur reichlicher in Wasser löst, hatte Thomsen[2]) dafür eine Wärmeentwicklung bei der Auflösung gefunden. Nun hatte aber Thomsen gleichzeitig ermittelt, dass bei der Verdünnung der konzentrierten Lösung eine bedeutende Wärmemenge frei wird, und zwar eine grössere, als bei der Auflösung des festen Salzes zu verdünnter Lösung. Beim Übergang von dieser zur gesättigten Lösung muss also diese Verdünnungswärme wieder aufgenommen werden, so dass die Lösungswärme zur gesättigten Lösung oder die ganze Lösungswärme bereits das richtige Zeichen hat. Um so mehr war zu erwarten, dass die Auflösungswärme in der gesättigten Lösung oder die letzte Lösungswärme positiv sein würde. Durch Umrechnung der von ihnen ergänzten Angaben über die Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Konzentration ergaben sich die nachstehenden Zahlen.

In 198 Mol Wasser lösen sich

1	Mol $CuCl_2 + 2H_2O$	mit	— 37 K
2·02	„ „	„	— 66
4·15	„ „	„	— 105
7·07	„ „	„	— 117
9·95	„ „	„	— 117
11	„ „	„	— 91
18·8	„ „	„	+ 10
19·6	„ „	„	+ 31
24·75	„ „	„	+ 198

wobei die Wärmeabgabe negativ, die Wärmeaufnahme positiv gerechnet ist.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 559. 1890.
[2]) Thermochemische Untersuchungen **3**, 202. Leipzig.

Hiernach ist das erwartete Verhalten der Lösungswärme thatsächlich vorhanden. Auch ergab ein Versuch, bei welchem eine schwach übersättigte Lösung zum Krystallisieren gebracht wurde, dass dabei Wärme entwickelt wird. Die Auflösung ist also unter diesen Umständen mit Wärmeaufnahme verbunden, entsprechend dem positiven Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit.

159. **Diskussion der Lösungslinien.** Im Lichte der eben durchgeführten Betrachtungen lassen sich die S. 794 angegebenen Fälle möglicher Lösungslinien noch weiter deuten, indem man aus dem Verlaufe auf die Beträge der zugehörigen Lösungswärmen Schlüsse ziehen kann. Jeder aufsteigende Teil der Linien entspricht einer positiven Lösungswärme, d. h. einer Wärmeaufnahme bei der Lösung, jeder absteigende einer negativen Lösungswärme oder Wärmeentwicklung. Daraus folgt alsbald, dass dort, wo ein Maximum oder ein Minimum der Konzentration bei stetiger Temperaturänderung vorliegt, die Lösungswärme durch den Wert Null gehen muss. Wäre dagegen ein Maximum oder Minimum der Temperatur bei stetig geänderter Konzentration möglich, wie solche in 7 und 10, Fig. 136 und 137, angedeutet sind, so müsste an solchen Stellen die Lösungswärme durch den Wert Unendlich gehen, und von $+\infty$ zu $-\infty$ springen, oder umgekehrt. Dieser Schluss kann als ein weiteres Argument dafür angesehen werden, dass ein solcher Fall sich nicht realisieren lässt[1]).

Hiernach lässt sich das Verhalten der Lösungswärme (und zwar der „letzten", S. 803) aus den Figuren 135 bis 137 unmittelbar ablesen. Nr. 1 bis 5 haben lauter positive Lösungswärmen, die sich nur durch ihre Veränderung mit der Temperatur unterscheiden. Die Linie 2 deutet auf eine Zunahme, 3 auf eine Abnahme der Lösungswärme bei steigender Temperatur. Bei 4 folgt auf eine Abnahme eine Zunahme; 5 verhält sich umgekehrt. Wo die Lösungslinie einen Wendepunkt hat, geht die Lösungswärme durch einen grössten oder kleinsten Wert.

Bei 6 wird der anfänglich positive Wert immer kleiner, geht durch Null ins Negative über, wendet sich dann nach einem kleinsten Werte (am Wendepunkte der Lösungslinie, oder doch in dessen Nähe) und geht wieder durch Null, um dann positive Werte anzunehmen.

Nr. 7 zeigt ein Maximum und ein Minimum der Temperatur, würde also zu unendlichen Lösungswärmen führen. Dies wird (S. 796) durch vorher eintretendes Schmelzen des festen Stoffes vermieden.

---

[1]) Wie bald gezeigt werden wird, kann unter der Voraussetzung, dass zwischen den beiden Stoffen chemische Verbindungen im festen Zustande sich bilden, dieser „unmögliche" Fall doch in gewissem Sinne verwirklicht werden.

Die Formen 8 bis 10 bedürfen keiner besonderen Deutung, da ihr Verhalten durch das Gesagte bestimmt ist.

Damit diese Schlüsse volle Geltung haben, muss als Ordinate nicht der Molenbruch, sondern der Logarithmus der Konzentration eingetragen werden. An dem allgemeinen Charakter der Linien wird dadurch nicht viel geändert, nur werden ihre Teile in verschiedenem Massstabe gegen einander verzerrt.

160. **Beispiele.** Vollständige Lösungslinien, d. h. solche, die von den niedrigsten Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des festen Stoffes

Fig. 139.

1. Buttersaures Baryum. 2. Trimethylessigsaures Baryum. 3. Buttersaures Calcium.

bestimmt worden wären, sind im strengeren Sinne nicht bekannt, da die meisten benutzten Lösungsmittel bereits bei nicht sehr niedrigen Temperaturen erstarren, so dass durch den kryohydratischen Punkt der Linie ein frühes unteres Ende bereitet wird. Auch Lösungslinien zwischen dem kryohydratischen Punkte und dem Schmelzpunkte des festen Stoffes sind verhältnismässig wenige bekannt. Es liegt dies daran, dass die nach dieser Richtung am eingehendsten untersuchte Stoffgruppe, die Salze, meist besonders hochgelegene Schmelzpunkte aufweist, [illegible] erreicht werden können, bevor das erhitzte Wasser [illegible] irkungen auf die benutzten Gefässe auszuüben [illegible] nur das Silbernitrat bekannt, [illegible] belegenen Schmelzpunkte von

Tilden und Shenstone[1]) untersucht worden ist. Die beobachtete Linie ist von der Form 3, Fig. 136 und 137, sie gehört also zu den gewöhnlichsten ihrer Art.

Viel leichter lässt sich der obere Endpunkt bei organischen Verbindungen mit ihren meist niedrig gelegenen Schmelzpunkten erreichen. Eine Anzahl solcher bis zu ihrem oberen Ende erforschter Kurven ist in Fig. 134, S. 791 nach den Messungen von J. Schröder gegeben; sie zeigen gleichfalls die gewöhnliche aufsteigende Form.

An unvollständigen Kurven liegt dagegen bereits eine ziemlich grosse Mannigfaltigkeit von Gestalten vor. Insbesondere hat A. Lieben

Fig. 140. 1. Isokapronsaures Baryum. 2. Isokapronsaures Calcium. 3. Trimethylessigsaures Calcium.

durch die Arbeiten seiner Schüler uns die Kenntnis einer ziemlich grossen Anzahl von Lösungslinien der Salze organischer Säuren[2]) vermittelt, welche ein recht mannigfaltiges Bild geben, und in kürzeren Stücken so ziemlich alle Fälle zur Anschauung bringen, deren Möglichkeit früher entwickelt worden war. In den Figuren 139 bis 144 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Nur darf die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dass keineswegs in allen Fällen genügende Sicherheit darüber vorhanden ist, dass die Linien in ihrem ganzen Verlaufe wirklich demselben festen Stoffe angehören, und dass nicht etwa in einigen Fällen die feste Phase im untersuchten Temperaturgebiete durch Änderung der Krystallform oder des V[illegible]ltes zu dem Auftreten einer neuen Linie Anlass gegeben

[1]) Phil. Trans. 1884, 23.

[2]) Zusammengefasst in Monatsh. f. Chemie 15, 404

Die Thatsache, dass in einem solchen Falle thatsächlich zwei verschiedene Sättigungstemperaturen auftreten, ist durch einen Versuch von A. Deszathy[1]) anschaulich gemacht worden. Bestimmungen, die nach der gewöhnlichen Methode in offenen Gefässen ausgeführt worden waren, hatten ergeben, dass dem buttersauren Calcium in der Nähe von 70° ein Löslichkeitsminimum zukommt, doch konnte nach diesem Verfahren der aufsteigende Teil der Linie nur wenig weit verfolgt werden. Als nun eine bei 17° gesättigte Lösung des Salzes im zugeschmolzenen Rohre erwärmt wurde, schied sich zuerst Salz aus, entsprechend der Abnahme der Löslichkeit. Bei weiterem Erwärmen wurde die Salzmenge aber geringer, und bei 118° war wieder alles gelöst. Eine bei 3° gesättigte Lösung wurde bei 127° wieder klar.

Fig. 141.
Calciumsalze normaler Fettsäuren: 1. Ameisensäure. 2. Essigsäure. 3. Propionsäure. 4. Buttersäure. 5. Valeriansäure. 6. Kapronsäure. 7. Heptylsäure.

Eine grössere Anzahl von Lösungslinien findet sich in einer Abhandlung von Étard (Ann. chim. phys. (7) 2, 503. 1894; Ausz. Ztschr. f. ph. Chem. 15, 506).

Endlich sei als Beispiel einer mannigfaltiger gestalteten Lösungslinie die von Tilden und Shenstone bis 250° verfolgte Kurve des Gipses [illegible] man sieht, ist in diesem Falle sowohl ein

Maximum wie ein Minimum der Linie vorhanden, so dass ein Beispiel der Form 6, Fig. 135, S. 794 vorliegt.

Fasst man die bekannten Lösungslinien statistisch ins Auge, so findet man die Form der nach unten konvexen Linie bei weitem am verbreitetsten, und darf sie daher als den Normalfall ansehen. Es ist dies dieselbe Form, welche der Dampfdrucklinie zukommt. Daneben ist bei Salzen die gerade Linie oft beobachtet worden; von Étard[1]) ist sogar der Satz ausgesprochen worden, dass die Gerade allgemein sich ergebe, wenn man die Löslichkeit nicht wie gewöhnlich in Teilen Salz auf eine konstante Menge Wasser ausdrückt, sondern auf eine konstante Menge (etwa hundert Teile) der Gesamtlösung bezieht.

Fig. 142. Gips.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich dieser Satz wird durchführen lassen; doch wäre es von Interesse, die vorhandenen Lösungslinien auf die Koordinaten: Logarithmus des Molenbruchs und Temperatur umzurechnen, da diese die rationellsten für das in Rede stehende Problem sind.

161. **Experimentelle Prüfung der Beziehung zwischen der letzten Lösungswärme und dem Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit.** Wegen des Auftretens der unbekannten Funktion dc/dp in der Gleichung für die Lösungslinie (S. 801) ist eine Prüfung der zahlenmässigen Beziehung zwischen den beiden bestimmenden Grössen für konzentrierte Lösungen zur Zeit nicht durchführbar. Aus der Erkenntnis aber, dass der Differentialquotient des osmotischen Druckes nach der Konzentration immer positiv ist, dass sich beide Grössen also immer in demselben Sinne ändern, kann man wenigstens schliessen, dass der Löslichkeitskoëffizient und die Lösungswärme immer gleichzeitig durch Null gehen müssen, und dieser Schluss ist der Prüfung zugänglich. Wie immer im Falle eines Maximums oder Minimums ist der Ort des Auftretens dieses ausgezeichneten Wertes schlecht zu bestimmen; doch

[1]) Compt. rend. 98, 993. 1884.

darf das Ergebnis der vorhandenen Beobachtungen allerdings zu gunsten der Formel gedeutet werden.

Mit der hier vorliegenden Aufgabe hat sich insbesondere E. von Stackelberg[1]) wiederholt beschäftigt. Wiewohl seine Arbeiten noch nicht zu einer ausgiebigen Prüfung der Formel geführt haben, sollen die Materialien, so weit sie reichen, doch mitgeteilt werden.

Fig. 143.
Baryumsalze normaler Fettsäuren: 1. Ameisensäure. 2. Essigsäure. 3. Propionsäure. 4. Buttersäure. 5. Valeriansäure. 6. Kapronsäure. 7. Heptylsäure.

Zunächst handelte es sich darum, beim Kochsalz, dessen Lösungslinie bekanntlich fast unabhängig von der Temperatur ist, den Wert für die „letzte“ Lösungswärme (S. 803) zu ermitteln. Aus den Messungen von Winkelmann[2]) und Staub[3]), sowie eigenen geht ein Verlauf der Lösungswärmen hervor, der in der Fig. 145 zum Ausdruck gebracht ist. Dort sind unter I, I′ und II′ die Lösungswärmen λ_m gezeichnet, welche eintreten, wenn Salz in einer sehr grossen Menge einer Lösung, die m Prozent Salz enthält, gelöst wird. Man findet sie, wenn man die Lösungswärmen von $m - \Delta$ und $m + \Delta$ Teilen Salz auf 100 Wasser bestimmt, und den Unterschied mit 2Δ

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 20, 159. 1896 und 26, 533. 1898.
[2]) Pogg. Ann. 149, 1. 1873.
[3]) Dissertation. Zürich 1890.

dividiert; die Differenz Δ wird so gross genommen, dass die Genauigkeit genügend ist, und so klein, dass man noch geradlinig interpolieren kann.

Bestimmt man auf diese Weise λ_m als Funktion des Gehaltes m und extrapoliert auf den Gehalt s bei der Sättigung, so ergiebt sich

Fig. 144. Calciumsalze von Fettsäuren mit verzweigter Kette:

1. $CH_3.CH(CH_3)CO_2X$
2. $CH_3.CH_2.CH(CH_3)CO_2X$
3. $CH_3.CH(CH_3)CH_2 CO_2X$
4. $CH_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2X$
5. $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2X$
6. $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2X$
7. $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2X$
8. $CH_3.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CO_2X$.

die Lösungswärme ϱ (in der Fig. 145 mit λ_s bezeichnet) in gesättigter Lösung, welche für den Temperaturkoëffizienten massgebend ist.

Die drei Kurven I, I′ und II′, Fig. 145, beziehen sich nun auf die Temperaturen 18°, 0° und 50°, und man sieht, dass λ_s eine Funktion der Temperatur ist und zwischen 0° und 18° durch Null gehen muss. Dadurch erklärt sich, dass aus den (für höhere Temperatur geltende Angaben von Winkelmann sich eine positive Lösungswärm während Braun bei einem unmittelbaren Ve umgekehrt eine Wärmeentwicklung

geschlossen werden, dass die Lösungslinie des Kochsalzes zwischen 0° und 18° durch ein Minimum gehen muss, da sie bei höherer Temperatur jedenfalls ansteigt. Die vorhandenen Beobachtungen geben hierüber keine Auskunft, da sie sich widersprechen.

Die unter II, II' und II'' gegebenen Kurven geben die mittleren Lösungswärmen aus reinem Wasser und Salz zum Gehalt von m Prozenten.

Fig. 145.

In seiner späteren Arbeit hat v. Stackelberg die ϱ-Werte bei 18° für eine grössere Zahl von Salzen bestimmt. Nachstehend seien die Hauptergebnisse wiedergegeben. In den Tabellen bedeutet N die Mole Wasser auf ein Mol Salz, L_N die Lösungswärme aus beiden, und ϱ die letzte Lösungswärme in der gesättigten Lösung. Die (extrapolierte) Lösungswärme L_∞ ist demgemäss die „erste". Die Zahlen sind rationelle Kalorien (K = 100 cal.).

Kaliumchlorat

N = ∞	500	250	125	$\varrho = 91{\cdot}70$ K
L = 105·0 K	103·35 K	101·81 K	98·40 K	

Kaliumbromat

N = ∞	500	250	$\varrho = 93{\cdot}80$ K
L = 102·05	100·75	99·25	

Kaliumjodat

N =	∞	500	250	
L =	70·00	68·07	66·16	$\varrho = 58·20$ K

Kaliumperchlorat

N =	∞	1000	500	
L =	128·60	124·45	119·53	$\varrho = 112·00$

Baryumnitrat

N =	∞	1000	500	
L =	106·34	100·34	97·32	$\varrho = 79·50$

Kaliumbichromat

N =	∞	1000	500	250	167	
L =	184·00	174·40	168·85	163·35	160·00	$\varrho = 150·00$

Kaliumchlorid

N =	∞	100	25	12·5	
L =	44·00	42·91	38·24	35·10	$\varrho = 33·40$

Ammoniumchlorid

N =	∞	100	40	20	10	
L =	39·30	39·23	37·99	37·78	36·72	$\varrho = 34·45$

Natriumchlorid

N =	∞	100	50	25	12·5	
L =	19·90	17·04	8·79	0	— 2·05	$\varrho = -2·80$

Natriumnitrat

N =	∞	200	100	50	25	12·5	6·25	
L =	53·50	51·64	49·58	34·66	25·15	24·30	24·35	$\varrho = 24·00$

Kaliumnitrat

N =	∞	250	125	62·5	31·25	20	10	5	2·5
L =	91·00	85·36	82·52	77·53	74·32	65·69	63·01	61·18	59·94

$\varrho = 59·20$

Rohrzucker

N =	200	100	50	25
L =	11·30	11·77	12·43	13·57

Die rechnerische Verwertung dieser Ergebnisse für die Löslichkeitsformel scheitert an der Unkenntnis der Funktion $(dp/dc)_T$; der Versuch, sie theoretisch zu schätzen, ist so grossen Bedenken unterworfen, dass hier auf ihn nicht einzugehen ist.

Dagegen liess sich der Wert $\varrho = 0$, der nach den Löslichkeitsbestimmungen von Deszathy (S. 805) am Baryumbutyrat in der Nähe von 40° zu erwarten war, in der That ermitteln. Für Zimmertemperatur wurde $\varrho = -1·70$ K gefunden; aus dem Unterschiede der Wärmekapazität von Salz + Wasser gegen die der Lösung liess sich $\varrho = 0$ für 30° berechnen. In Anbetracht der Schwierigkeit, die Lage eines Minimums zu bestimmen, darf dies Ergebnis als genügend bezeichnet werden.

162. **Zusammengesetzte feste Phasen.** Die bisherigen Betrachtungen sind unter der Voraussetzung durchgeführt worden, dass die in den Gleichgewichten auftretende feste Phase als Bestandteil des Gebildes aufgefasst werden kann, und zwar in solchem Sinne, dass die anderen vorhandenen Phasen als Summen aus diesem und einem anderen Bestandteile erschienen. Nun giebt es aber noch Fälle, in denen unter Festhaltung der ersten Voraussetzung, dass die feste Phase als Bestandteil angesehen wird, die zweite, dass alle anderen Phasen als Summe dieses und eines anderen Bestandteiles dargestellt werden können, nicht mehr durchführbar ist. Solche Fälle kann man zwar noch formal so behandeln, dass man negative Mengen des einen Bestandteils zulässt; doch ist es den gebräuchlichen chemischen Anschauungen angemessener, alsdann die feste Phase als aus zwei Bestandteilen bestehend anzusehen.

Ein solches Verhältnis liegt beispielsweise vor, wenn als feste Phase aus einer Salzlösung sich ein Hydrat ausscheidet. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle enthält allerdings die Lösung mehr Wasser, als das feste Hydrat, und es ist gleichgültig, ob man dieses, oder das wasserfreie Salz als den einen Bestandteil ansieht. Aber es ist möglich und auch beobachtet, dass sich Lösungen mit geringerem Gehalt an Wasser herstellen lassen, als im Hydrat vorhanden ist; will man deren Zusammensetzung durch Wasser und Hydrat darstellen, so muss man negative Wassermengen einführen. Als Summe von Salzanhydrid und Wasser kann man dagegen die Zusammensetzung immer ohne negatives Zeichen darstellen.

Der Schmelzpunkt eines solchen zusammengesetzten festen Stoffes fällt dann nicht, wie es bisher der Schmelzpunkt der festen Phase that, an den Rand des Diagramms mit der Abscisse $x = 1$, sondern liegt innerhalb des Diagramms mit der Abscisse $x = m/(m + n)$, wo m und n die Molenzahlen der Bestandteile sind, die zu dem festen Stoffe zusammentreten. Dadurch entsteht die früher nicht vorhanden gewesene Möglichkeit, dass Lösungen auftreten können, die im Diagramm oberhalb des Punktes liegen, der die Zusammensetzung des festen Stoffes darstellt. Man kann mit anderen Worten Lösungen haben, die aus dem festen Stoffe nicht durch Hinzufügung des zweiten Bestandteils oder Lösungsmittels entstanden sind, sondern durch Entziehung desselben.

Um alsbald eine konkrete Anschauung hierfür zu haben, denken wir uns ein Salzhydrat, das sich vollständig zu einer homogenen Flüssigkeit schmelzen lässt. Wenn diese Schmelze Wasser verliert, so braucht darum noch kein Anhydrid oder niedrigeres Hydrat sich auszuscheiden,

sondern es kann eine wasserärmere Schmelze neben dem festen Hydrat im Gleichgewicht bestehen bleiben, wodurch unser Fall hergestellt ist.

Über das Verhalten eines derartigen festen Stoffes gewinnen wir eine erste Auskunft, wenn wir den Fall betrachten, dass die Lösung die gleiche Zusammensetzung hat, wie die feste Phase. Dann wird sich der Schmelzprozess nicht von dem irgend eines einheitlichen Stoffes unterscheiden, d. h. es wird bei unveränderter Temperatur Gleichgewicht zwischen beliebigen Mengen beider Phasen bestehen, denn da durch die Überführung der festen Phase in die flüssige die Zusammensetzung der letzteren nicht geändert wird, so muss auch die Gleichgewichtstemperatur unverändert bleiben, bis der letzte Anteil geschmolzen ist. Dabei ist es keineswegs notwendig, dass die flüssige Phase eine bestimmte chemische Verbindung darstellt; sie kann vielmehr ein beliebiges Gemisch sein. Sie muss nur die gleiche Zusammensetzung wie die feste Phase haben und sich in diese umwandeln können.

Ein Beispiel für ein solches Verhalten ist das Schmelzen des krystallisierten Natriumthiosulfats in der Wärme, das bei 48° zu einer Lösung von der gleichen Zusammensetzung schmilzt. Diese Lösung hat trotz der stöchiometrischen Einfachheit ihrer Zusammensetzung durchaus nicht die Eigenschaften einer chemischen Verbindung, denn sie lässt sich wasserreicher und wasserärmer machen, ohne dass ihre Eigenschaften andere als stetige Veränderungen erfahren.

Wie wird sich nun der Schmelzpunkt eines solchen Gebildes gegenüber den eben erwähnten stetigen Veränderungen der Zusammensetzung der Lösung verhalten? Dem ausgezeichneten Falle der Gleichheit der Zusammensetzung der beiden Phasen entsprechend ist auch eine ausgezeichnete Gleichgewichtstemperatur, d. h. ein Maximum oder Minimum derselben zu erwarten. Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ergiebt sich alsbald daraus, dass der Zusatz eines „fremden" Stoffes zur Schmelze die Temperatur immer erniedrigt, falls derselbe feste Stoff nach wie vor ausgeschieden wird; dies ist hier der Fall. Also wird Wasserzusatz zur Lösung die Gleichgewichtstemperatur herunterdrücken, oder bei niedrigerer Temperatur ist die gesättigte Lösung verdünnter. Dies ist ein ganz gewöhnliches Verhalten.

Die Entziehung von Wasser andererseits ist gleichwertig der Zufügung von wasserfreiem Salz zu der Lösung, d. h. es findet wieder ein Zusatz von fremdem Stoff statt. Es muss also die Gleichgewichtstemperatur wieder sinken, und die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der Temperatur muss durch eine Linie von der Gestalt Fig. 146 dargestellt sein.

Diesem Ergebnis gegenüber fällt es auf, dass wir hier einen Fall einer rückläufigen Lösungslinie haben, deren Möglichkeit an früherer Stelle (S. 796) in Abrede gestellt worden ist. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu heben, ist zuerst der weitere Verlauf der Lösungslinie in dem vorliegenden Falle zu untersuchen.

Bezeichnen wir den als Lösungsmittel dienenden Bestandteil (d. h. den bei niedrigerer Temperatur schmelzenden) mit L, und den anderen mit G, so wird also zunächst bei Vermehrung von G gegenüber L die Temperatur sinken, während die Konzentration in bezug auf G fortwährend zunimmt. Dadurch gelangt man früher oder später in die Temperatur, bei welcher die Lösung in bezug auf den Stoff G gesättigt ist, worauf sich der Stoff G in fester Gestalt aus der Lösung abscheiden muss. Dann lässt sich die Lösungslinie für die Sättigung mit der festen Verbindung nicht weiter verfolgen, und es treten neue Erscheinungen auf.

Das Gleiche ergiebt sich, wenn nicht der Bestandteil G selbst, sondern eine feste Verbindung, die reicher an G ist, als die bisher betrachtete, sich ausscheidet.

Insgesamt wird also unsere Lösungslinie so verlaufen, wie es in Fig. 146 angedeutet ist; sie wird sich nach dem Temperaturmaximum nach rückwärts wenden, und in diesem Verlaufe früher oder später durch eine neue Linie b unterbrochen werden.

Fig. 146.

Wiederholen wir nun die Betrachtung von S. 796, die uns dort zu der Unmöglichkeit einer rückläufigen Lösungslinie geführt hatte, so finden wir hier eine solche Unmöglichkeit nicht. Gehen wir von einem Punkte c, der im ungesättigten Gebiete liegt, nach oben, so treffen wir entweder auf die andere Linie b, in welcher eine neue feste Phase aufgetreten ist, oder wenn der Schmelzpunkt von G unter dieser Temperatur liegt, so bleiben wir im ungesättigten Gebiet, bis wir die reine Flüssigkeit G haben. In diesen beiden Möglichkeiten ist kein Widerspruch irgend welcher Art enthalten. In dem früher behandelten Falle entstand der Widerspruch daraus, dass der letzte Teil der Lösungslinie

jedenfalls wieder nach rechts laufen musste. Eine solche Möglichkeit liegt hier nicht vor, und damit fällt der Widerspruch[1]).

Zwischen zwei Grenztemperaturen, die einerseits durch den Punkt m, andererseits durch das linke obere Ende der Lösungslinie gegeben sind, können also bei jeder Temperatur zwei verschiedene Lösungen mit derselben festen Phase im Gleichgewicht sein; die Zusammensetzung der letzteren liegt notwendig zwischen denen der beiden Lösungen.

Es entsteht nun weiter die Frage nach dem Verlaufe der Lösungslinie durch den ausgezeichneten Punkt. Betrachtet man nämlich die Erniedrigung des Schmelzpunktes in der Nachbarschaft dieses Punktes als das Ergebnis des Zusatzes eines „fremden" Stoffes, so liegt der Schluss nahe, dass sich in diesem Punkte zwei unabhängige Lösungslinien schneiden, die dort unter einem bestimmten Winkel zusammenstossen. So ist die Sache in der That auch von Le Chatelier aufgefasst worden, nachdem Roozeboom empirisch bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Gashydrate solche Erscheinungen kennen gelernt und die anfänglichen Schwierigkeiten des Verständnisses so weit überwunden hatte, dass er den stetigen Verlauf der Linie erkannte[2]). Doch braucht man sich nur einerseits klar zu machen, dass Knicke in den Lösungslinien nur entstehen, wenn die vorhandene feste Phase ihren Zustand unstetig ändert, um zu der Erkenntnis zu gelangen, dass in diesem Falle keiner auftreten kann. Sowohl die Lösung, wie auch der feste Stoff erleidet hier nur die vollkommen stetigen Änderungen, welche die Änderung der Temperatur mit sich bringt, und zum Auftreten eines Knickes fehlt der Grund.

Andererseits muss aber gefragt werden, warum die zuerst herangezogene Analogie mit der gewöhnlichen Schmelzpunktserniedrigung hier quantitativ nicht anwendbar ist, während sie qualitativ brauchbare Resultate gab. Die Antwort ist, dass die Zusätze keine fremden Stoffe sind, sondern solche, die bereits in der Lösung vorhanden waren, nämlich Wasser und Salz. Beim Zusatz eines wirklich fremden Stoffes tritt im Zustande der Lösung eine unstetige Änderung ein, beim Zusatz eines Lösungsbestandteils dagegen eine stetige. Demgemäss

[1]) Auch wenn man, wie S. 813 angedeutet worden ist, die feste Verbindung als einen Bestandteil auffasst, und demgemäss negative Mengen des anderen Bestandteils zulässt, gelangt man zu den gleichen Ergebnissen. Der ganze Unterschied kommt auf eine Parallelverschiebung der Geraden hinaus, welche den Molenbruch $x = 1$ darstellt; die Gestalt der Lösungslinie wird nicht geändert. Die Entwicklung dieser Vorstellung kann daher dem Leser überla[illegible]n.

[2]) Compt. rend. 108, 565, 801, 1013, 1015. 18[illegible]

ist im ersten Falle die Wirkung auch eine unstetige, im zweiten eine stetige[1]).

Die Entdeckung eines Falles, wo eine und dieselbe feste Phase mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen im Gleichgewicht sein kann und die Löslichkeit durch ein Temperaturmaximum geht, ist bereits im Jahre 1875 durch Pfaundler und Schnegg[2]) bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser gemacht worden. Es wurde hierbei festgestellt, dass das Hydrat $H_2SO_4.2H_2O$ mit Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein kann, welche von 74 bis 93 % H_2SO_4 enthalten, und zwar so, dass beim Schmelzpunkte des Hydrats, 8·81°, die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung hat, wie

Fig. 147.

dieses, während bei tieferen Temperaturen beide Lösungen um so verschiedener zusammengesetzt sind, je weiter die Temperatur unter den Schmelzpunkt erniedrigt wird. Die beistehende Fig. 147 giebt in der ausgezogenen Linie die Beobachtungen wieder und zeigt die sehr ausgedehnte rückläufige Lösungslinie. Ebenso hat Pfaundler ohne Bedenken die Linie mit stetiger Krümmung durch den Schmelzpunkt verlaufend gezeichnet.

Was die Auffassung dieser Erscheinung anlangt, so wurde entsprechend dem damaligen Stande des Wissens ihre Bedeutung nicht vollständig gewürdigt, da bei der Diskussion der Schwerpunkt auf die Frage, welche Hydrate in der Lösung anzunehmen seien, gelegt wurde, und nicht auf die Thatsache des Gleichgewichts der festen Phase mit der Lösung. Demgemäss wird die Thatsache, dass Säuren, deren Zusetzung zwischen der des bei 6·79° schmelzenden Monohydrats

ntz, Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 194.
Sitzungsber. 71, 382. 1875.

und der des bei 8·81° schmelzenden Bihydrats liegen, erst bei viel niedrigeren Temperaturen erstarren, auf eine gegenseitige Lösung beider Hydrate zurückgeführt[1]).

Von Pickering[2]) wurde später dasselbe mitgeteilt; auch die theoretische Auffassung zeigte keinen Fortschritt.

Von Roozeboom wurden dann bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Gleichgewichtszustände ähnliche Erscheinungen aufgefunden. Der erste Fall trat bei den Hydraten des Bromwasserstoffs[3]) auf. Bei —11·3° und 52·5 cm Druck schmilzt das Bihydrat $HBr + 2H^2O$ zu einer gleichzusammengesetzten Flüssigkeit. Erhöht man den Druck über der Gasphase, so nimmt die Flüssigkeit weiteren Bromwasserstoff auf, und die Temperatur muss erniedrigt werden, wenn sie mit der festen Phase im Gleichgewicht bleiben soll. Vermindert man den Druck, so entweicht Bromwasserstoff aus der Lösung, und die Temperatur wird unter Schmelzen des festen Hydrats wieder niedriger. Ebenso verhält sich das Monohydrat des Bromwasserstoffs.

Ein weiterer derartiger Fall ergab sich bei den Verbindungen des Bromammoniums mit Ammoniak[4]). Bei 8·7° und 110 cm Druck hat die flüssige, aus diesen beiden Stoffen entstehende Lösung dieselbe Zusammensetzung, wie die feste Verbindung, nämlich $NHBr + 3H^2O$, und jede andere Zusammensetzung der Lösung ergab eine niedrigere Gleichgewichtstemperatur. Doch wurde auch dieses Beispiel, dessen Deutung damals noch schwierig erschien, nicht genauer untersucht.

Sehr bald fanden sich weitere Einzelfälle. In einer durch Roozeboom veranlassten Untersuchung der Verbindungen des Chlors mit dem Brom

[1]) Wenn auch die allgemeine Auffassung gegenwärtig nicht befriedigen kann, so finden sich doch einige damals nicht naheliegende scharfsinnige Schlüsse aus dem Beobachtungsmaterial gezogen. In der Fig. 147 ist die Lösungslinie des Monohydrats, soweit sie für wasserreichere Lösungen bestimmt wurde, punktiert eingetragen, und Pfaundler schliesst aus der Lage beider Linien, dass sich Gemische aus beiden Hydraten bei um so niedrigeren Temperaturen freiwillig verflüssigen müssen, je näher ihre Zusammensetzung der durch den Durchschnittspunkt beider Linien gegebenen kommt. Diese freiwillige gegenseitige Verflüssigung der Hydrate wurde durch den Versuch bestätigt. Ebenso schliesst er sachgemäss, dass, obwohl eine Lösung aus dem Gebiete zwischen beiden Linien durch Abscheidung von Bihydrat an Monohydrat reicher wird, sie doch niemals dadurch so weit konzentriert werden kann, dass dieses abgeschieden wird. Erst beim oder unter dem Durchschnittspunkt der beiden Linien, der bei —40° bis —45° anzunehmen ist, können beide Hydrate nebeneinander erscheinen.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1890.

[3]) Rec. Pays-Bas 4, 331. 1885.

[4]) Rec. Pays-Bas 4, 361. 1885.

wurden solche Temperaturmaxima an allen vorkommenden festen Verbindungen aufgefunden, da es durch passende Regelung von Temperatur und Druck möglich ist, flüssige Lösungen von Jod in Chlor nach allen Verhältnissen herzustellen. Doch ist auch in dieser Arbeit die Deutung noch nicht ganz vollkommen, und die zugehörigen Lösungslinien lassen nicht erkennen, ob die Maximalstellen als stetig oder geknickt aufgefasst worden sind.

Vollständige theoretische wie experimentelle Bearbeitung erfuhr das Problem erst 1889 auf Grund einer von van der Waals angegebenen Theorie durch Roozeboom in einer Untersuchung über die Hydrate des Chlorcalciums [1]). Indem wegen der allgemeinen Ergebnisse dieser Arbeit auf die spätere Darstellung verwiesen wird, sei hier nur erwähnt, dass das bekannte Hexahydrat bei 30·2° zu einer Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung schmilzt. Setzt man der Lösung Wasser zu, so sinkt die Gleichgewichtstemperatur, aber ebenso, wenn man der Lösung Wasser entzieht. Dieser zweite Arm der Linie liess sich indessen nur um einen Grad über den Maximalpunkt hinaus verfolgen, da alsdann eine neue feste Phase (ein Tetrahydrat) auftrat, deren Entstehung die weitere Verfolgung der Lösungslinie verhinderte.

Fig. 148.

Die Beobachtungen von Roozeboom sind in der Fig. 148 und der nachstehenden Tabelle wiedergegeben; N bedeutet Mole Wasser auf ein Mol Chlorcalcium; die feste Phase ist das Hydrat $CaCl_2 . 6H_2O$.

Temp.	N	Temp.	N
— 55°	14·5	25 °	7·52
— 25	12·3	28·5	6·81
— 10	11·2	29·5	6·46
0	10·37	30·2	6·00
10	9·49	29·6	5·70
20	8·28	29·2	5·41

[1]) Rec. Pays-Bas 8, 1. 1889. — Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 31. 1889.

Wie sich aus dem Anblick der Fig. 148 ergiebt, deuten die beobachteten Zahlen mehr auf den Durchschnitt zweier verschiedener Linien in dem Punkte $N = 6$ und $t = 30{\cdot}2^0$, als auf eine stetig durch diesen Punkt verlaufende Kurve, und sind auch von Le Chatelier (S. 816) in solchem Sinne aufgefasst worden. Doch lässt sich schon aus der von Pfaundler und Schnegg (S. 817) gegebenen Kurve entnehmen, dass es sich wirklich um einen stetigen Verlauf handelt. Immerhin wäre die genauere messende Durcharbeitung eines solchen Falles eine dankenswerte Unternehmung.

Eine im Jahre 1892 von B. Roozeboom[1]) vorgenommene Untersuchung der Lösungen und Hydrate des Eisenchlorids brachte eine Anzahl weiterer Beispiele für das Auftreten rückläufiger Lösungslinien. Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Stetigkeit dieser Linien im Maximalpuukte führten sie allerdings nicht, da sich in diesem Falle die Gleichgewichte äusserst langsam einstellen und daher schlecht zu messen sind; doch konnten einige der rückläufigen Linien sehr weit verfolgt werden. Insbesondere ist die für das Salz $Fe_2Cl_6.12H_2O$[2]) durch ein Gebiet von 28° untersucht worden. Die zusammengehörigen Zahlen von t und N, der Mole Wasser auf ein Mol Fe_2Cl_6 in der Lösung, sind in folgender Tabelle gegeben.

Löslichkeit von $Fe_2Cl_6.12H_2O$

t	N	t	N
— 55°	36·4	37°	12·0
— 41	35·6	36	10·8
— 27	33·6	33	9·57
0	24·2	30	8·92
10	22·0	27·4	8·23
20	19·6	20	7·80
30	16·9	10	7·57
35	14·8	8	7·30
36·5	12·6		

Bei 37° ist der Schmelzpunkt des Hydrats, und die Lösung enthält $12H_2O$.

Ähnliche Verhältnisse, wenn auch nicht mit so weiter Ausdehnung des rückläufigen Teils, wurden an den anderen Hydraten des Eisenchlorids, deren noch drei weitere isoliert wurden, beobachtet. Diese Hydrate enthalten auf Fe_2Cl_6 7·5 und $4H_2O$, und haben alle die Eigen-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 477. 1892.

[2]) Die verdoppelte Formel des Eisenchlorids ist gewählt worden, um Brüche in der Anzahl der Wassermolekeln bei anderen Hydraten zu vermeiden.

schaft, ohne Abscheidung fester Stoffe zu schmelzen, müssen also alle rückläufige Teile der Lösungslinie haben. In Fig. 149 ist die Gesamtheit der beobachteten Lösungslinien dargestellt, und es treten, wie man

Fig. 149.

sieht, überall die rückläufigen Lösungslinien auf. Die mit dem Verlaufe einiger dieser Linien infolge der Durchschneidungen verbundenen besonderen Erscheinungen werden an späterer Stelle erörtert werden.

163. **Unendliche Lösungswärmen.** Bei Gelegenheit der Erörterung über die Möglichkeit rückläufiger Lösungslinien war die Notwendigkeit des Auftretens unendlich grosser Lösungswärmen als Argument gegen eine solche Möglichkeit benutzt worden, und es fragt sich, wie das thatsächliche Auftreten rückläufiger Linien in dem hier betrachteten Falle mit jenen Darlegungen in Einklang zu bringen ist.

Der Schluss auf die unendlich grossen Lösungswärmen ergab sich (S. 804) daraus, dass die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur, dc/dT, an der Stelle des Beginnes der rückläufigen Linie unendlich wird, weil dort die Linie eine vertikale Tangente hat. Unmittelbar vorher ist der Differentialkoëffizient positiv sehr gross, unmittelbar darnach negativ sehr gross; der Wert muss also an der Stelle selbst von $+\infty$ nach $-\infty$ springen. Diesem Differentialquotienten ist die Lösungswärme proportional und es sieht so aus, als wäre ein derartiges Verhalten physisch unmöglich.

Indessen treten diese von der Theorie geforderten ungewöhnlichen Verhältnisse im vorliegenden Falle wirklich ein, wie eine eindringendere Überlegung ergiebt; nur muss man die auftretenden Grössen richtig deuten.

Bei der Ableitung der Formel über die Proportionalität zwischen dem Temperaturkoëffizie[illegible] Konzentration und der Lösungswärme wurde als [illegible] chnet, welche man dem

aus der festen und der flüssigen Phase bestehenden Gebilde isotherm zuführen musste, bis in der Lösung eine Konzentrationsvermehrung entsprechend einem Mol des ersten Bestandteils eingetreten war.

So lange nun der feste Stoff selbst dieser erste Bestandteil des Gebildes ist, braucht man, um eine solche Änderung hervorzurufen, nur eben ein Mol desselben aufzulösen. Anders, wenn der feste Stoff eine Verbindung der beiden Bestandteile ist. Dann wird durch die Auflösung des festen Stoffes auch der zweite Bestandteil oder das Lösungsmittel vermehrt, und die Vermehrung der Konzentration ist geringer, als im ersten Falle; es muss mit anderen Worten zur Erzielung der gleichen Konzentrationszunahme, wie sie durch Auflösen von einem Mol des reinen Bestandteils bewirkt wurde, mehr von der festen Verbindung gelöst werden, und die dazu erforderliche Lösungswärme wächst im gleichen Verhältnisse. Hat insbesondere die Lösung dieselbe Zusammensetzung, wie der feste Stoff, so kann eine Konzentrationsvermehrung durch Auflösen der festen Verbindung überhaupt nicht mehr hervorgebracht werden, und enthält die Lösung nur sehr wenig mehr von dem Lösungsmittel, so ist eine sehr grosse Menge der festen Verbindung nötig, um eine vorgeschriebene kleine Konzentrationsvermehrung auszuführen.

Diese Überlegung zeigt, dass allerdings die Lösungswärme, die für eine bestimmte sehr kleine Zunahme der Konzentration bethätigt werden muss, mit der Annäherung der Zusammensetzung der Lösung an die der festen Verbindung schnell zunimmt, und bei der Gleichheit unendlich gross wird. Damit ist der erste Teil der Behauptung gerechtfertigt. Es bleibt übrig, nachzuweisen, dass mit dem Durchgange der Lösung durch den Punkt gleicher Zusammensetzung mit der festen Verbindung die Lösungswärme das Zeichen wechselt und im umgekehrten Sinne unendlich wird.

Um eine Anschauung zu haben, betrachten wir die Chlorcalciumlösung, welche etwas weniger Wasser, als das Hydrat enthält. Wollen wir in dieser Lösung die Konzentration des Chlorcalciums vermehren, so dürfen wir nicht das Hydrat auflösen, denn dadurch würde der relative Wassergehalt ja zunehmen. Wir müssen umgekehrt Hydrat auskrystallisieren lassen: dann reichert sich die rückständige Lösung an Chlorcalcium an. Hierfür aber ist Wärme nicht zu-, sondern abzuführen; das Zeichen der die Konzentrationsvermehrung begleitenden Wärmetönung ist das umgekehrte.

Auch sieht man durch ganz ähnliche Betrachtun[illegible] wen ein, dass gleiche Vermehrung der Konzentration

lichere Ausscheidung des Hydrats erfordert, je weniger die Zusammensetzung der Lösung von der des Hydrats abweicht; haben beide gleiche Zusammensetzung, so ist auf diese Weise überhaupt keine Vermehrung zu bewirken. Folglich springt wirklich die Lösungswärme beim Durchgange durch diese ausgezeichnete Konzentration aus unendlich grossen positiven Werten in unendlich grosse negative über, wie es die Theorie verlangt.

Gleichzeitig wird aus diesen Darlegungen klar, dass solche Verhältnisse nur auftreten können, wenn die feste Phase eine Verbindung der Bestandteile ist, oder wenn mit anderen Worten ihre Zusammensetzung zwischen den äussersten Werten liegt, die an den Lösungen vorkommen. Ist letzteres nicht der Fall, so können auch die eben geschilderten Verhältnisse nicht eintreten.

164. **Dampfdrucke gesättigter Lösungen.** Bisher haben wir unsere Aufmerksamkeit ausschliesslich der flüssigen Phase der Gleichgewichte gesättigter Lösungen fester Stoffe zugewendet. Die feste Phase wird definitionsgemäss als unveränderlich (soweit nicht der Einfluss der Temperatur in Betracht kommt) angesehen; somit bleibt nur noch die Dampfphase zu betrachten.

Was nun den Dampfdruck der festen Phase anlangt, so werden wir alsbald den Satz aussprechen dürfen, dass er von der Anwesenheit der Lösung ganz unabhängig und dem Dampfdrucke des reinen festen Stoffes allein gleich ist. Dies ergiebt sich aus dem Satze, dass, was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, dies auf alle Weise ist. Die Zufügung einer mit dem festen Stoffe gesättigten Lösung zu einem Gebilde, welches diesen Stoff im Gleichgewichte mit seinem Dampfe enthält, kann die Beziehung zwischen beiden nicht ändern, so lange sie nicht eine von Phasen ändert. Bei dem festen Stoffe ist dies ausgeschlossen; bei der Dampfphase besagt das Henry-Daltonsche Gesetz über die gegenseitige Unabhängigkeit gemengter Gase, dass eine etwaige Beimischung von Dampf des anderen Stoffes auch die Beschaffenheit von dessen Dampf nicht ändern kann.

Es bleibt demnach nur als von der Lösung abhängig der Dampfdruck des zweiten Bestandteils übrig. Über dessen Verlauf lässt sich folgendes sagen.

Da unser Gebilde nur eine Freiheit besitzt, so wird der Dampfdruck des Lösungsmittels nur eine Funktion der Temperatur sein, wie der eines einheitlichen Stoffes. Nur der Verlauf wird sich anders zeigen.

Bei niedrigster Temperatur ist der Dampfdruck klein. Geht man aufwärts, so treten zwei entgegengesetzte Einflüsse ins Spiel. Erstens

wächst der Dampfdruck der Flüssigkeit nach dem allgemeinen Gesetze mit steigender Temperatur. Andererseits hat die Temperatur einen Einfluss auf die Löslichkeit, und wenn diese steigt, wird der Dampfdruck der Lösung gegen den der reinen Flüssigkeit in steigendem Masse vermindert. Bei niedrigen Temperaturen, wo die Löslichkeit im allgemeinen gering ist, überwiegt der erste Einfluss bei weitem, und der Dampfdruck unseres Gebildes wird gleichfalls steigen.

Am oberen Ende der Lösungslinie, wo die Lösung aus dem geschmolzenen festen Stoffe neben Spuren des Lösungsmittels besteht, wird dessen Dampfdruck jedenfalls gegen Null streben. Folglich muss bei

Fig. 150.

Fig. 151.

einer vollständigen Lösungslinie der Dampfdruck des Lösungsmittels durch einen Maximalwert gehen, und wird im einfachsten Falle eine der Formen der unteren Linien in Fig. 150 oder Fig. 151 haben.

Falls nämlich die Löslichkeit des festen Stoffes mit der Temperatur beständig steigt, so muss sich die Dampfdrucklinie der Lösung beständig mehr und mehr von der des festen, reinen Lösungsmittels entfernen, und es entsteht eine Beziehung, wie sie in Fig. 150 angedeutet ist, wo die obere Linie den Dampfdruck des Lösungsmittels darstellt.

Finden sich dagegen in der Lösungslinie Stellen, wo die Löslichkeit mit steigender Temperatur geringer wird, so wird dort die relative Dampfdruckverminderung mit steigender Temperatur abnehmen, und die Dampfdrucklinie der gesättigten Lösung wird schneller steigen, als die Linie für konstante Konzentration, die durch proportionale Reduktion der Druckordinaten aus der Linie des reinen Lösungsmittels entsteht. Ist die Löslichkeitsabnahme einigermassen bedeutend, so nimmt die Dampfdrucklinie die in Fig. 151 gezeichnete Gestalt an. Da indessen bei einer vollständigen Lösungslinie d [illegible] hliesslich

immer mit steigender Temperatur zunehmen muss, so muss auch die Dampfdrucklinie wieder eine flachere Wendung annehmen, und am Schlusse wie die erste bis zum Drucke Null verlaufen.

In Wirklichkeit werden meist nur Stücke der Dampfdrucklinie zur Beobachtung kommen können, da man auch von den Lösungslinien nur Teile untersuchen kann.

165. **Theorie der Dampfdrucklinien gesättigter Lösungen.** Die grundlegenden Ansätze für die Theorie der Dampfdrucke der Lösungen verdanken wir einer bahnbrechenden Arbeit von Kirchhoff[1]); die nachstehenden Betrachtungen beruhen im wesentlichen auf ihnen, wenn sie auch der in diesem Werke befolgten Methode entsprechend in anderem Zusammenhange dargestellt sind. Dabei betrachten wir vorläufig nur den Fall, dass der gelöste Stoff nicht flüchtig ist, und daher nur der Dampfdruck des Lösungsmittels in Frage kommt. Die Zusätze, welche durch die Berücksichtigung des Dampfdruckes der festen Phase entstehen, können später leicht angefügt werden.

Durch Betrachtungen, die denen auf S. 350 vollkommen analog sind, ergiebt sich eine Dampfdruckgleichung von der Gestalt

$$dp/dT = L/VT.$$

Hier bedeutet p wieder den Dampfdruck, V das Volum von einem Mol des Dampfes und L die Verdampfungswärme von einem Mol des Lösungsmittels aus der gesättigten Lösung, also unter Abscheidung der entsprechenden Menge des gelösten Stoffes. Diese Menge beträgt, wenn N und n die Mole des Lösungsmittels und des Gelösten sind, n/N, oder $x/(1-x)$ Mole, ausgedrückt durch den Molenbruch $x = n/(n+N)$.

Bei der Verdampfung geht Lösungsmittel in Dampf über, und Salz scheidet sich aus; da bisher die Lösungswärme für die Aufnahme des festen Stoffes gerechnet worden ist, so ist der Betrag von der Verdampfungswärme in Abzug zu bringen. Nennen wir letztere für ein Mol W, so ist die gesamte Verdampfungswärme aus der Lösung gleich $W - \frac{x}{1-x}Q$. Die Lösungswärme Q ist die S. 799 mit gleichem Buchstaben bezeichnete Grösse, denn die Lösung wird vollständig in den festen Stoff und das reine Lösungsmittel (als Dampf) gespalten; es handelt sich also um die Lösungswärme zur gesättigten Lösung und unter Zurechnung der osmotischen Arbeit. Letztere ist bei verdünnten Lösungen gleich $pv = RT$ für ein Mol des festen Stoffes, also hier $\frac{x}{1-x}RT$; bei konzentrierten Lösungen kann sie nur kleiner sein, ist

[1]) Pogg. Ann. **103**, 454. 1858. — Klassiker der ex. Wiss. Nr. 101.

aber meist nicht wohl bestimmbar. Die experimentell bestimmte Lösungswärme q zur gesättigten Lösung, die ohne osmotische Arbeit erfolgt, ist also um eine Grösse βRT zu vermehren, wo $\beta \leqq 1$ ist, und wir setzen $q + \beta RT = Q$.

Demnach wird die Dampfdruckgleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{W - \frac{x}{1-x} Q}{VT}.$$

Von den in diese Gleichung eingehenden Werten sind alle positiv mit Ausnahme von Q, welches auch negativ sein kann. Nehmen wir Q (wie es gewöhnlich ist) als positiv an, so wird dp/dT für die Lösung kleiner sein, als für das Lösungsmittel bei gleicher Temperatur, denn es ist der Zähler des Bruches kleiner und im Nenner das V (wegen des geringeren Druckes) grösser für die Lösung. Die Kurve der Lösung verläuft also flacher, als die des Lösungsmittels.

Wenn Q positiv ist, so steigt die Löslichkeit mit steigender Temperatur, und es wächst daher auch $\frac{x}{1-x} Q$ und kann den Wert von W erreichen. Alsdann wird $dp/dT = 0$; die Dampfdruckkurve hat eine horizontale Tangente und wendet sich von diesem Punkte ab, wo $\frac{x}{1-x} Q > W$ zu werden beginnt, nach unten, um schliesslich, wenn sich die Löslichkeit bis zum Schmelzpunkte des festen Stoffes verfolgen lässt, dort Null zu werden.

Gleichzeitig wird $\frac{x}{1-x} = \infty$, d. h. die Kurve endet rechtwinklig zur Temperaturachse[1]).

Ist dagegen Q negativ, löst sich der feste Stoff unter Wärmeentwicklung, so ist die gesamte Verdampfungswärme grösser als die des reinen Lösungsmittels, und die Kurve verläuft relativ steiler, als die des letzteren. Doch kann nach den früheren Darlegungen ein negativer Wert der Lösungswärme nicht über die ganze Löslichkeitslinie bestehen bleiben; er muss durch ein Minimum gehen und durch Null sich nach positiven Werten bewegen. Wo $Q = 0$ ist, hat die Lösung dieselbe Verdampfungswärme, wie die reine Flüssigkeit, und die Werte $V\frac{dp}{dT}$ sind für beide gleich.

Nimmt man die Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf an, so gewinnt die Formel noch an Übersichtlichkeit, denn wir haben alsdann, wenn wir die Werte des Lösungsmittels mit dem Index 0 bezeichnen,

[1]) Vgl. van't Hoff, Vorlesungen I, 35. 1898.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{W - \frac{x}{1-x} Q}{RT^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln p_0}{dT} = \frac{W}{RT^2},$$

woraus

$$\frac{d \ln p/p_0}{dT} = -\frac{x}{1-x} \cdot \frac{Q}{RT^2}.$$

Die Gleichung führt zu denselben Ergebnissen; insbesondere ist für $Q = 0$ auch $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p_0}{dT}$, d. h. die Tangenten der Kurven (in ln p und T) werden für diesen besonderen Wert der Temperatur parallel.

Diesen beiden Fällen entsprechen die beiden in Fig. 150 und 151 dargestellten Möglichkeiten des Verlaufes der Dampfdrucklinie. In Fig. 150 verläuft die Dampfdrucklinie der Lösung immer flacher, als die des Lösungsmittels, in Fig. 151 kommt ein Gebiet vor, wo sie steiler verläuft. Doch kann dieser Verlauf nur in einem Teile der Linie stattfinden, da die vollständige Linie sich jedenfalls wieder abflachen und durch ein Maximum nach Null gehen muss.

166. **Experimentelle Bestätigung.** Was die experimentellen Belege zu der Theorie anlangt, so sind Dampfdrucklinien gesättigter Lösungen nur in sehr geringem Umfange untersucht worden.

Fig. 152.

Die Messungen von Roozeboom [1]) an den Lösungen der verschiedenen Hydrate des Chlorcalciums enthalten Beispiele sowohl für die Zunahme des Verhältnisses p/p_0, wie auch für seine Abnahme, einer positiven und negativen Lösungswärme Q entsprechend. Am interessantesten ist der Fall der gesättigten Lösungen des Hydrats $CaCl_2 . 2H_2O$, bei welchem zuerst eine Zu- und dann eine Abnahme folgt. Die beistehende Fig. 152 giebt diese Verhältnisse als Funktion der Temperatur wieder; bei 100°

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 31. 1889; ausführlich Rec. Pays-Bas 8, 1.

ist ein Maximum vorhanden, dort muss also die Lösungswärme gleich Null sein. Eine nnmittelbare Bestimmung derselben ist indessen dort nicht vorgenommen worden.

Der interessante Fall eines Maximalwertes der Dampfdrucklinie bei steigender Temperatur ist in einem einfachen Falle (nämlich wo der feste Stoff einer der Bestandteile ist) noch nicht nachgewiesen worden. Dagegen hat Roozeboom[1]) im Falle des Chlorcalciumhydrates ein solches Maximum allerdings gefunden; doch gehört dieses Beispiel streng genommen nicht hierher, da die feste Phase eine Verbindung beider Bestandteile ist (S. 813). Beispiele für jenen einfacheren Fall liessen sich leicht genug finden, z. B. bei organischen Verbindungen wie Phenol mit Benzol oder Äther. Auch das bereits bei 205° schmelzende Thalliumnitrat mit Wasser wäre der Messung zugänglich.

Die allgemeine Formel $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{W - \frac{x}{1-x} Q}{RT^2}$ ist von Roozeboom[2]) in der Weise geprüft worden, dass er aus seinen Messungen der Löslichkeit des Chlorcalciums und den Bestimmungen der Lösungswärme von Person und Thomsen Werte auf der rechten Seite berechnete, und mit den aus seinen Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werten von $d \ln p/dT$ verglich. Auch hier liegt kein einfacher Fall vor, da als feste Phase wieder Chlorcalciumhexahydrat vorhanden war; doch soll in Ermanglung eines solchen die Tabelle wiedergegeben werden. In dieser ist t die Temperatur, p der Druck, n die Mole Wasser auf ein Mol Chlorcalcium in der Lösung, Q die Lösungswärme des Hexahydrats zu gesättigter Lösung. Für die Verdampfungswärme des Wassers wurden $W = 18(6{\cdot}065 - 0{\cdot}00695\,t)\,K$ gerechnet (II, 96). Unter R steht der Nenner von der rechten Seite der Gleichung.

t	p	n	Q	R	d ln p/dT ber.	d ln p/dT beob.
0°	18	10·37	69·0 K	— 94 K	0·063	0·055
10	32	9·49	71·8	— 83	0·055	0·047
20	52	8·28	75·8	— 75	0·044	0·043
25	62	7·52	79·0	— 54	0·031	0·026
27	64	7·13	81·0	— 22	0·012	0·012
28	64·5	6·93	82·5	— 17	0·0094	> 0
28·5	65	6·81	83·4	— 2	0·0014	± 0
29	64·5	6·67	84·4	+ 21	— 0·012	< 0
29·5	64	6·46	85·5	+ 84	— 0·045	—
30	61	6·00	89·0	∞	∞	∞

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

Wie man aus dem Vergleich der letzten Spalten sieht, stimmen die berechneten und beobachteten Werte einigermassen überein, wenn auch ein besserer Anschluss wünschenswert wäre. Insbesondere geht nahe bei 28·5°, wo der Dampfdruck ein Maximum hat, die gesamte Verdampfungswärme R durch Null, indem durch die Ausscheidung des Salzes beim Verdampfen des Lösungsmittels gerade die hierfür erforderliche Wärmemenge entwickelt wird.

167. Zusammengesetzte feste Phasen. Ebenso wie die Löslichkeit in dem Falle besondere Eigentümlichkeiten zeigt, wo die feste Phase aus beiden Bestandteilen zusammengesetzt ist (S. 817), machen sich ähnliche Besonderheiten für den Dampfdruck geltend. Sie ergeben sich,

Fig. 153.

wenn man beispielsweise den oben betrachteten Fall des Chlorcalciumhexahydrats durch den ausgezeichneten Punkt, wo die Lösung mit der festen Phase gleichzusammengesetzt ist, verfolgt.

Da nämlich der Dampfdruck mit zunehmendem Gehalt an Chlorcalcium beständig abnehmen muss, wenn die Temperatur konstant bleibt, so muss er es um so mehr im Falle der gesättigten Lösung, welche bei zunehmendem Gehalt an wasserfreiem Salz das Gleichgewicht bei *sinkenden* Temperaturen erreicht. Die Dampfdrucklinie wird demnach, nachdem sie bei 28·5° ihr Maximum erreicht hat, sich abwärts wenden, und muss über 30·2°, dem Schmelzpunkte des Hydrats, hinaus *rückläufig* werden, indem sie sich nach unten umbiegt; jede der beiden Lösungen, welche bei einer Temperatur zwischen 29° und 30·2° mit festem Hydrat im Gleichgewicht sein kann, hat auch ihren eigenen Dampfdruck, und wir werden insgesamt eine Gestalt wie Fig. 153 haben.

Dieser besonderen Gestalt der Dampfdrucklinie entspricht auch ein besonderer Verlauf der Verdampfungswärme. Bei 30·2°, wo das Hydrat schmilzt, muss nämlich die Verdampfungswärme von einem Mol Wasser aus der Lösung negativ unendlich gross werden, denn in diesem Punkte wird der auf das Hexahydrat als Bestandteil bezogene Wert $\frac{x}{1-x}$ unendlich gross, weil x sich der Eins, und $1-x$ der Null nähert; damit wird auch das Glied $\frac{x}{1-x}Q$ der Gleichung unendlich. Experimentell bedeutet das, dass unmittelbar vor diesem Punkte die Entziehung von einem Mol Wasser nur unter Abscheidung einer sehr grossen Menge des krystallisierten Hydrats erfolgen kann, wodurch eine sehr grosse negative Wärmemenge auftritt.

Über diesen Punkt hinaus wird $\frac{x}{1-x}$, wenn es auf das Hexahydrat als feste Phase bezogen wird, negativ und zwar zuerst unendlich gross, dann endlich. Die Deutung entspricht ganz der S. 822 gegebenen: es muss sich das Hexahydrat auflösen, wenn man der wasserärmeren Lösung Wasser bei konstanter Temperatur enzieht, und zwar um so mehr, je näher die Zusammensetzung der Lösung der des Hexahydrats kommt. Demgemäss wird der Nenner in der Gleichung positiv; $d \ln p / dT$ (und daher auch dp/dT) geht an dieser Stelle aus $-\infty$ in $+\infty$ über. Dies entspricht dem Punkte m der Kurve, denn diese hat dort eine senkrechte Tangente, und der Differentialquotient dp/dT springt von $-\infty$ nach $+\infty$. Fig. 153 ist nach den Messungen von Roozeboom am Chlorcalciumhydrat gezeichnet.

168. **Änderung der festen Phase.** Man kann endlich fragen, wie sich die Dampfdrucklinie verhalten wird, wenn der feste Stoff unter der Lösung sich ändert, d. h. in eine allotrope Form übergeht, oder schmilzt. Die Antwort ist, dass dort die Dampfdrucklinie einen Knick haben muss. Denn die Entziehung von Wasser führt unmittelbar nach diesem Punkte nicht zu dem früheren festen Stoffe, sondern zu einem neuen, der als der bei höherer Temperatur beständige aus dem früheren durch Wärmeaufnahme entstanden sein muss. Daraus geht hervor, dass das Glied $\frac{x}{1-x}Q$ in unserer Gleichung kleiner geworden sein muss, da die Auflösung der neuen Form weniger Wärme erfordert. Der Zähler des Ausdrucks wird also grösser und die Dampfdruckkurve der entsprechenden Lösung verläuft steiler. Dies bildet einen interessanten Gegensatz zu dem Verhalten eines sich umwandelnden Stoffes beim Gleichgewicht erster Ord-

nung, wo die neue Dampfdrucklinie immer flacher verlief, als die vorige. Der Gegensatz entsteht durch das negative Zeichen, mit welchem die Zustandsänderung des festen Stoffes in der Gleichung auftritt.

An späterer Stelle wird hierauf näher eingegangen werden, da es sich um einen Fall der gegenseitigen Durchschneidung zweier Gleichgewichtslinien handelt.

169. **Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit.** Lässt man aus dem bisher betrachteten Gebilde, das neben festem Körper und Lösung noch eine Dampfphase enthält, die letztere fort, so gewinnt man eine Freiheit. Diese macht sich dahin geltend, dass man den Druck beliebig ändern kann. Die Konzentration der Lösung ist dann nicht mehr eine Funktion der Temperatur allein, sondern auch noch eine des Druckes.

Aus der Geringfügigkeit der Volumänderungen bei dem Ubergange eines festen Stoffes in die Lösung wird man alsbald schliessen können, dass der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit gering ist; auch ist bereits früher (I, 1044) mitgeteilt worden, welche Schwierigkeiten zu überwinden waren, um die Thatsache eines solchen Einflusses überhaupt nachzuweisen, und sein Zeichen zu ermitteln. Durch Sorby[1]) ist zuerst in bewusster Anlehnung an die Theorie der Beeinflussung des Schmelzpunktes durch den Druck beim Gleichgewicht erster Ordnung eine entsprechende Beziehung für den vorliegenden Fall aufgesucht und, wenn auch nicht mit vollständiger Klarheit, so doch in den wesentlichsten Punkten richtig aufgestellt worden. „Im Falle der Salze, welche im gelösten Zustande geringeren Raum einnehmen, als im festen, macht eine Vermehrung des Druckes wie eine der Temperatur sie löslicher; bei ihrer Auflösung wird mechanische Arbeit verbraucht, und so zu sagen für die Erzeugung der Lösung aufgewendet. Wenn Wasser, das auf diese Weise mehr Salz enthält, als sonst bei derselben Temperatur gelöst sein könnte, bei einem gegebenen Drucke gerade gesättigt ist, so stellt der Betrag des Druckes die Kraft der Krystallpolarität dar, welche das Salz in krystallinischer Form auszuscheiden strebt, und welche genau durch den Druck im Gleichgewicht gehalten wird."

Durch Benutzung des Kunstgriffes von Bunsen (I, 1013) wurden gesättigte Salzlösungen neben bekannten Mengen festen Salzes für längere Zeit unter Druck gehalten, und die Änderung der Löslichkeit bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt Sorbys Resultate wieder.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **12**, 538. 1863; Phil. Mag. **27**, 145. 1864.

	ΔV	P	dc	100 dc/dP	L
Chlornatrium	13·57	97	0·407	0·419	157
Kupfersulfat	4·83	60	1·910	3·183	7
Ferrocyankalium	2·51	86	0·288	0·335	42
Kaliumsulfat	31·21	63	1·840	2·914	42
Ferricyankalium	8·90	66	1·640	2·485	20
Wasser	8·93	—		0·991	106

Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist folgende. Mit ΔV ist die Volumänderung bei der Bildung des festen Salzes aus der gesättigten Lösung bezeichnet, das Volum des Salzes selbst gleich 100 gesetzt. P ist der äussere Druck bei der Beobachtung in Atmosphären, dc die prozentische Vermehrung der Löslichkeit durch den angewandten Druck, 100 dc/dP dieselbe auf 100 Atmosphären berechnet. Unter L steht die mechanische Arbeit durch das Auskrystallisieren des Salzes aus einer Lösung, die ein Prozent mehr Salz als die gesättigte Lösung enthält ausgedrückt durch die Zahl von Metern, um welche das Gewicht dieses Salzes gehoben werden könnte.

Dass in solchen Fällen, wo ΔV negativ ist, die Lösung also unter Ausdehnung erfolgt, auch der Druckeinfluss sein Zeichen wechselt, und die Druckzunahme die Löslichkeit vermindern muss, statt sie zu vermehren, hat Sorby gleichfalls ausgesprochen und an einem Beispiel (Chlorammonium) experimentell nachgewiesen.

Durch Braun[1], der zuerst eine thermodynamische Theorie der Erscheinung gab, wurden diese Resultate bestätigt, indem er Löslichkeitsvermehrung durch Druck an Kochsalz, und Verminderung am Salmiak nachwies. Doch war, da die Drucke nicht gemessen worden waren, eine zahlenmässige Prüfung der Theorie nicht möglich.

Wesentlich die gleichen theoretischen Ergebnisse erhielten Planck, Duhem und van Laar; insbesondere der letztere brachte dieselbe auf eine einfache Form[2]) unter Benutzung des thermodynamisehen Potentials. Experimentelle Untersuchungen zur Prüfung der Theorie sind dan von E. v. Stackelberg[3]) angestellt worden, auf welche alsbald einzugehen sein wird.

170. **Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung durch den Druck.** Ändert man an einem im Gleichgewicht befindlichen Gebilde aus festem Stoff und seiner Lösung isotherm den Druck, so wird eine Reaktion eintreten, die sich der Drucksteigerung widersetzt, d. h. das Volum

[1]) Wied. Ann. **30**, 250. 1887; Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 259. 1887.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 15, 466. 1894 und **18**, 376. 1895.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **20**, 337. 1896.

vermindert, und nach dem Prinzip der virtuellen Energieänderungen wird die hierbei bethätigte äussere Arbeit gleich und entgegengesetzt der durch die Konzentrationsänderung bewirkten Änderung der osmotischen Energie sein.

Bezeichnet man also die Volumverminderung bei der isothermen Auflösung von einem Mol Salz in seiner gesättigten Lösung mit ΔV und den Überschuss des äusseren Druckes über den der Atmosphäre mit dP, so ist die äussere Arbeit gleich $dP.\Delta V$. Die osmotische Energieänderung ist, da das Volum der Lösung bis auf Unendlichkleines zweiter Ordnung konstant bleibt, $V.dp$, oder wenn man die Konzentration $c = \frac{1}{V}$ einführt, $\frac{1}{c} \cdot \frac{dp}{dc} \cdot dc = \frac{dp}{dc} \cdot d \ln c$. Die Gleichsetzung ergiebt

$$dP.\Delta V = V \frac{dp}{dc} \cdot dc = \frac{dp}{dc} \cdot d \ln c,$$

und daraus $$\frac{dc}{dP} = \frac{\Delta V}{V dp/dc} \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln c}{dP} = \frac{\Delta V}{dp/dc},$$

welches die gesuchte Gleichung ist. Sie besagt, dass bei konstanter Temperatur die relative Änderung der Konzentration $d \ln c$ durch den äusseren Druck der Volumänderung bei der Lösung proportional ist. Was das Zeichen anlangt, so ist schon früher (S. 802) dargelegt worden, dass dp/dc, die Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration, immer positiv ist; somit haben auch dc und ΔV gleiches Zeichen. Dies ist der exakte Ausdruck für den Satz von Sorby, und die Formel gilt allgemein, da kein besonderes Gesetz benutzt worden ist.

Für Lösungen beliebiger Konzentration ist $\frac{dp}{dc}$ nicht bekannt; bei verdünnten Lösungen indessen kann man das Gesetz $pv = RT$ oder $p = cRT$ einführen. Für konstante Temperatur ergiebt sich daraus $dp/dc = RT$ und die Gleichung nimmt die Gestalt an

$$\frac{d \ln c}{dP} = \frac{\Delta V}{RT},$$

in welcher sämtliche Grössen messbar sind. Sie ist zuerst (auf einem anderen Wege) von M. Planck abgeleitet worden.

Die unbekannte Funktion $\left(\frac{dp}{dc}\right)_T$ bei Lösungen beliebiger Konzen-
[illegible] ich mit Hilfe der S. 802 gegebenen Gleichung eliminieren.
[illegible] ıngen

$$[illegible] dc \Big)_T = \frac{\Delta V}{V(dp/dc)_T} \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{d \ln c}{dT}\right)_P = \frac{\varrho}{T(dp/dc)_T} \text{ oder } \left(\frac{dc}{dT}\right)_P = \frac{\varrho}{VT(dp/dc)_T}$$

folgt

$$\left(\frac{dc}{dP}\right)_T = \frac{\Delta V.T}{\varrho} \cdot \left(\frac{dc}{dT}\right)_P,$$

in welcher gleichfalls alle Grössen der Messung zugänglich sind. Diese Formel ist zuerst von F. Braun (a. a. O.) auf Grundlage eines Kreisprozesses abgeleitet worden.

Was ihre experimentelle Bestätigung anlangt, so hatte Braun nur eine qualitative bezüglich des Sinnes der auftretenden Änderungen der Löslichkeit im Auge, da er die von ihm benutzten grossen Drucke nicht bestimmte. Um die genaue quantitative Prüfung hat sich insbesondere E. von Stackelberg[1]) bemüht, der den Druck mittels einer Cailletetschen Pumpe erzeugte und an dem zugehörigen Manometer mass. Der Apparat bestand aus einem innen vernickelten Cylinder aus Messing, in dessen Hohlraum sich das Gemenge von Salz und Lösung befand, das durch einen elektromagnetisch betriebenen Rührer in Bewegung gesetzt und gleichförmig vermischt wurde. Aussen war der Block mit einem Wasserbade umgeben, das aus einem Thermostaten gespeist wurde, um die Temperatur konstant zu halten. Das Wasser der Druckpumpe wirkte auf das Quecksilber in dem unteren Teile des Cailletetschen Arbeitsblockes, der den Cylinder trug; ein oben erweitertes Verbindungsrohr, das in das Innere des Cylinders hineinragte, bewirkte, dass das Quecksilber nicht in diesen trat, sondern in der Röhre verblieb.

Trotz der auf die Versuche verwendeten Sorgfalt ergaben sich die Bestimmungen ziemlich schwankend, so dass die aus den Versuchen gezogenen Mittelwerte einen unerwünscht grossen wahrscheinlichen Fehler besassen, der den kleinen Unterschied der Löslichkeiten ohne und mit Anwendung des Druckes sehr unsicher machte. Dass die beobachteten Löslichkeitsunterschiede, die dem Zeichen nach richtig ausfielen, sich durchschnittlich kleiner erwiesen, als die berechneten, braucht daher nicht auf eine Unrichtigkeit in der Formel zu deuten, sondern mag seine Erklärung in den Versuchsfehlern finden; doch wäre immerhin eine genauere zahlenmässige Bestätigung der theoretisch vorausgesehenen Beziehungen lebhaft zu wünschen. Dabei würden sich vielleicht andere Lösungen, als solche von Salzen in Wasser, als geeigneteres Versuchsmaterial erweisen, da gerade bei diesen Lösungen die Verhältnisse verwickelter sind, als in irgend einem anderen Falle[2]).

---

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 20, 337. 1896.

[2]) Vgl. von Stackelberg, Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 533. 1898.

171. **Die letzten Fälle.** Die beiden möglichen Gebilde mit einem Freiheitsgrade, die noch zu behandeln sind, bestehen aus zwei festen Stoffen und einem flüssigen, bez. einem festen und zwei flüssigen und stellen Fälle der „kondensierten Systeme" dar, d. h. solcher, die keine Dampfphase enthalten, und deren Gleichgewichtszustand deshalb durch den Druck nur in sehr geringem Grade verschoben wird. Ihre Beschaffenheit ist deshalb nicht wesentlich von der der vierphasigen Gebilde verschieden, die aus ihnen durch Zufügung einer Dampfphase entstehen, und dadurch nonvariant werden; denn die durch Fortlassung der Dampfphase gewonnene Freiheit bringt nur bei sehr grossen Drucken merkliche Zustandsänderungen zu Wege.

Wir verfahren daher in systematischer Hinsicht zweckmässiger, wenn wir diese Fälle zusammen mit denen der letztgenannten Gebilde behandeln. Hierzu ist noch folgendes zu erwägen.

Die nonvarianten Zustände sind, wie schon bei den Gleichgewichten erster Ordnung dargelegt worden ist, sachgemäss als Durchschnittspunkte mehrerer Zustandsreihen aufzufassen, welche je ein Gebilde mit einer Freiheit darstellen. Diese univarianten Gebilde entstehen aus den nonvarianten durch Fortlassung einer Phase, und es schneiden sich daher in einem solchen nonvarianten Punkte so viele Zustandslinien, als univariante Gebilde sich aus den vorhandenen Phasen zusammenstellen lassen. Im vorliegenden Falle des Gleichgewichtes zweiter Ordnung sind im nonvarianten Gebilde vier Phasen vorhanden; aus vier Elementen lassen sich aber vier Kombinationen von je dreien bilden, und somit sind hier die nonvarianten Punkte die Durchschnitte von je vier Zustandslinien univarianter Gebilde. Da allgemein in einem nonvarianten Punkte bei n Bestandteilen $n + 2$ Phasen anwesend sind, und aus $n + 2$ Elementen sich immer auch $n + 2$ Kombinationen mit $n + 1$ Gliedern bilden lassen, so schneiden sich immer in den nonvarianten Punkten von Gebilden aus n Bestandteilen $n + 2$ Zustandslinien univarianter Gebilde.

Solche nonvariante Punkte haben ein besonderes Interesse. Sie stellen absolute Naturkonstanten dar, die nur von der chemischen Beschaffenheit der beteiligten Bestandteile und Phasen abhängen, und daher sich zur unabhängigen Kennzeichnung von Temperaturen oder Drucken benutzen lassen. Hiervon ist insbesondere beim Wasser seit dem Beginn der exakten Thermometrie Gebrauch gemacht worden, und in neuerer Zeit hat Th. Richards[1]) den vierfachen Punkt: Glaubersalz,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 690. 1898.

Anhydrid, Lösung, Dampf, der bei 32·379° des Wasserstoffthermometers liegt, als leicht herzustellende mittlere Temperatur für die Kontrolle von Thermometern empfohlen.

Umgekehrt dienen solche Punkte zur Ermittelung der Reinheit chemischer Stoffe. Gewöhnlich werden nur Gebilde mit einem Bestandteil benutzt, und die Anwendung des dreifachen Punktes oder des Schmelzpunktes für diesen Zweck ist allgemein in Gebrauch. Doch können unter Umständen auch vierfache Punkte bei Gleichgewichten zweiter Ordnung für denselben Zweck dienen, und in der angeführten Arbeit von Richards ist gezeigt worden, mit welcher Schärfe vorhandene dritte Bestandteile oder „Verunreinigungen" ihre Anwesenheit erkennen lassen.

Für die Lehre vom chemischen Gleichgewichte endlich haben die nonvarianten Punkte die Bedeutung, dass sie die Grenzen angeben, bis zu welchen die univarianten Zustandslinien stabilen Gebilden entsprechen. Sie geben nicht die Grenzen an, bis zu denen sie überhaupt beobachtet werden können, denn man kann diese Linien meist weiter, zuweilen beträchtlich weiter verfolgen. Aber dahinter sind die Zustände nicht mehr unbedingt beständig, denn es beginnt an dieser Stelle zunächst das metastabile Gebiet und auf dieses folgt das labile, wo die Möglichkeit weiterer Beobachtung ein Ende nimmt.

An solchen Durchschnittspunkten zweier Zustandslinien gelangt man also, wenn man metastabile und labile Zustände ausschliesst, bei stetiger Änderung der Temperatur und des Druckes von einer derartigen Linie auf eine andere. Hierbei müssen die beiden Linien immer zwei von ihren drei Phasen gemein haben, denn da im Punkte nur vier Phasen vorhanden sind, so muss jede mögliche Kombination zu dreien aus ihnen jedesmal zwei identische Glieder haben. Der Vorgang besteht also in der Umwandlung irgend einer, und nur einer der vorhandenen Phasen, während die beiden anderen unverändert bleiben. Wir werden uns mit diesen Vorgängen im einzelnen beschäftigen, und die denkbare Mannigfaltigkeit derselben zu erschöpfen suchen.

172. **Allgemeines über die Umwandlungen im vierfachen Punkte.** In einem jeden vierfachen Punkte ist die Zahl der nicht dampfförmigen Phasen mindestens drei, da nur eine Dampfphase vorhanden sein kann. Folglich ist von den vier Linien, die sich dort schneiden, mindestens eine die eines „kondensierten", d. h. nur aus festen
Phasen bestehenden Gebildes. Diese Linie läuft,
Druck-Temperatur-Diagramms bedienen, fast paral
in unserer gewöhnlichen Zeichnung fast senk

andererseits, wenn eine Dampfphase vorhanden ist, nur eine „kondensierte“ Linie vorkommen kann, da die drei anderen möglichen Zusammenstellungen von je drei Phasen die Dampfphase enthalten müssen, so liegt in diesem Falle ein Durchschnittspunkt aus einer „kondensierten“ Linie und drei Dampfdrucklinien vor.

Fehlt aber die Dampfphase, so sind alle möglichen Linien kondensierte.

Dies sind die beiden möglichen Hauptklassen solcher Durchschnittspunkte; von ihnen ist die erste bei weitem die wichtigste und bestbekannte. Von der zweiten Klasse ist bisher noch kein einziges Beispiel durchgearbeitet; es liegt dies daran, dass die kondensierten Linien alle fast parallel zu einander verlaufen, da sie alle der Druckaxe nahezu parallel sind. Wenn sie also nicht von vornherein einander sehr nahe liegen, so können sie erst bei sehr hohen (positiven oder negativen) Drucken zum Durchschnitt kommen, und sind daher, besondere Verhältnisse ausgenommen, experimentell unzugänglich.

Neben der Dampfphase können in der ersten Klasse entweder drei feste, oder zwei feste neben einer flüssigen, oder endlich zwei flüssige neben einer festen Phase bestehen. Aus diesen dreien bilden sich je drei Zustandslinien, die eine Dampfphase enthalten, also nicht kondensierten Gebilden entsprechen, und die im vierfachen Punkte sich durchschneiden. Damit sind, da drei nicht mischbare flüssige Phasen bei zwei Bestandteilen nicht vorkommen, alle vorhandenen Möglichkeiten erschöpft.

Die sich im vierfachen Punkte schneidenden Linien sind im ersten Falle drei Dampfdrucklinien, die je einem Paare fester Phasen angehören. Im zweiten Falle schneidet sich eine derartige Dampfdrucklinie mit zwei Lösungslinien, welche die Löslichkeit je eines der beiden festen Stoffe in der Flüssigkeit darstellen. Im dritten Falle, wo zwei nicht mischbare Flüssigkeiten neben festem Stoffe vorliegen, schneiden sich in dem vierfachen Punkte drei Lösungslinien, nämlich die des festen Stoffes mit jeder der beiden Flüssigkeiten, und der beiden Flüssigkeiten ineinander.

Für alle diese Möglichkeiten sind Belege bekannt; die Eigentümlichkeiten der einzelnen Fälle werden sich daher an Beispielen erörtern lassen.

Vorher ist noch eine allgemeine Bemerkung zu machen. Jede univariante Linie folgt einem Druck-Temperaturgesetz von der Form $dp/dT = L/VT$, in welchem L die bei der Umwandlung einer bestimmten Menge, z. B. eines Mols der beteiligten Stoffe zuzuführende Wärme und

V die dabei eintretende Volumänderung ist. An der Durchschnittsstelle zweier solcher Linien, von denen die zweite die Formel $dp'/dT = L'/V'T$ haben mag, bilden diese einen Winkel miteinander, der durch den Unterschied der beiden trigonometrischen Tangenten $dp/dT - dp'/dT$ bestimmt ist. Dieser Unterschied hat den Wert $L/VT - L'/V'T$. Man kann somit, wenn die thermischen und volumetrischen Werte für die einzelnen Phasen bekannt sind, den Winkel, unter welchem sich die verschiedenen Linien schneiden, vorausberechnen. Dabei lässt sich folgendes übersehen.

Ist keine Dampfphase anwesend, so ist V immer sehr klein im Verhältnis zu L, d. h. dp/dT nähert sich dem Werte Unendlich, und die Linie steht nahezu senkrecht auf der Temperaturaxe.

Liegt dagegen ein Übergang aus dem festen oder flüssigen Zustande in Dampf vor, so hat V einen grossen Wert, dp/dT demgemäss einen kleinen, und die Linie verläuft je nach den gewählten Einheiten mehr oder weniger flach. In diesem Falle lässt sich die Gleichung sehr vereinfachen. Da nur eine Dampfphase möglich ist, so sind die beiden Volumänderungen V und V′ einander gleich zu setzen. Denn man kann die Volumzunahme beim Übergang aus dem festen oder flüssigen Zustande in Dampf gleich dem Volum des letzteren setzen, indem man das des ersteren vernachlässigt. Die Gleichung erlangt dann unter Benutzung der Gasgesetze die einfachere Gestalt:

$$\frac{d\ln(p/p')}{dT} = \frac{L - L'}{RT^2}.$$

Hierin hat $L - L'$ die einfache Bedeutung der Umwandlungswärme für das Verschwinden der einen und das Auftreten der anderen Phase im vierfachen Punkte. Während aber bei Umwandlungen erster Ordnung diese beiden Grössen einfach auf gleiche Mengen der beiden Phasen zu beziehen waren, müssen hier verwickeltere Betrachtungen eintreten, da beim Gleichgewicht zweiter Ordnung im allgemeinen die neue Phase nicht die gleiche Zusammensetzung hat, wie die alte. Tritt diese Gleichheit ein, so ergiebt sich für diese hylotrope Umwandlung auch eine entsprechende Vereinfachung der Gleichung.

173. **Drei feste Phasen neben Dampf.** Von den drei festen Phasen können entweder zwei gleicher Zusammensetzung sein, oder sie haben alle verschiedene. Dass alle drei gleiche Zusammensetzung haben, ist ausgeschlossen. Denn dann müsste der Dampf auch di[e] [Zu]sammensetzung haben, da anderenfalls durch Verdampfung [die Gleich]heit wenigstens bei einer der Phasen aufgehoben würde. [Hat der] Dampf dieselbe Zusammensetzung, so verhält sich das Ge[...]

ersten Ordnung, und dann sind nicht drei feste Phasen neben Dampf
lich, sondern nur zwei.

Wohl aber ist es möglich, dass zwei von den festen Phasen gleiche
mmensetzung besitzen, also heteromorph sind.

Der Fall, dass alle drei Phasen verschiedene Zusammensetzung
n, ist bereits eingehend erörtert worden (S. 547), so dass uns nur
Fall zu betrachten bleibt, wo zwei der festen Phasen gleiche Zu-
nensetzung haben. Auch dieser Fall hat experimentell noch nicht
ändig studiert werden können. Zwar ist von Roozeboom bereits
wichtige Thatsache nachgewiesen worden (S. 543), dass bei dem
hgewicht zweier heteromorpher Hydrate mit demselben höheren
at die Dampfdrucke verschieden sind, und zwar so, dass das un-
ndigere Gebilde den höheren Dampfdruck hat. Aber in dem ganzen
ete, das dem Versuche zugänglich war, erwies sich die eine Form
ständig, die andere beständig, so dass der vierfache Punkt mit
Gleichwerden der beiden Dampfdrucke nicht beobachtet werden
te. Andere Fälle derselben Art sind nicht zur Untersuchung ge-
, obwohl man unter den mannigfaltigen Hydraten der „Vitriole"
utlich leicht passende Beispiele finden wird.

Gegenüber dem S. 547 eingehend erörterten Falle der drei ver-
edenen Verbindungen bietet dieser die Besonderheit, dass im vier-
en Punkte nur eine Art der Umwandlung stattfinden kann, nämlich
der heteromorphen Formen ineinander. Die dritte Verbindung
ot dabei ganz unverändert, und erleidet nicht einmal eine Ver-
rung oder Verminderung. Ebenso sind von den drei Dampfdruck-
n, die sich im vierfachen Punkte schneiden, nur zwei als wirkliche
pfdrucklinien aufzufassen, die sich unabhängig von den Mengen-
ältnissen der Bestandteile (innerhalb gewisser Grenzen) einstellen.
sind dies die Linien für das Gleichgewicht je einer der beiden
romorphen Formen mit der dritten festen Phase. Denn nur diesen
ilden kommt ein Dampfdruck im eigentlichen Sinne zu, der (inner-
gewisser Grenzen) unverändert bleibt, wenn man die Menge des
pfes vermehrt oder vermindert, indem dadurch die Menge der einen
der anderen festen Phase entsprechend geändert wird. In einem
ilde dagegen, das aus den beiden gleichzusammengesetzten Formen
n Dampf von anderer Zusammensetzung bestände, könnte man die
ge des letzteren überhaupt nicht auf Kosten einer der festen Phasen
rn, ohne dass eine dritte aufträte, die aus einer der vorhandenen
h Aufnahme, bezw. Abgabe der Bestandteile des Dampfes ent-
den wäre.

Es fällt somit von den vier univarianten Linien, welche durch die vierfachen Punkte gehen, die eine fort, wenn man die Zusatzbedingung macht, dass zwei von den vorhandenen Phasen gleiche Zusammensammensetzung haben sollen. Eine solche Bedingung kann sich aus naheliegenden Gründen nur auf zwei feste Phasen beziehen.

Man kann die Frage stellen, wie sich denn ein solches Gebilde aus zwei hylotropen festen Phasen und einem Dampfe von abweichender Zusammensetzung verhalten würde, wenn man es wirklich herstellte. Mir scheint, dass hier ein Verhalten vorliegen müsste, wie wir es in dem Falle abgeleitet hatten, dass nur ein einziger fester Stoff neben Dampf vorliegt. Dann war (S. 543) der Dampfdruck unbestimmt, und konnte in gewissen Grenzen jeden beliebigen Wert haben, ohne dass der Zustand unmöglich wurde, oder ein Vorgang eintrat. Ein solcher konnte vielmehr erst stattfinden, wenn durch eine zweite feste Phase das Gebilde univariant wurde. Wendet man die Analogie auf den vorliegenden Fall an, so müsste auch hier durch das Erscheinen einer neuen festen Phase das vorher unbestimmte Gleichgewicht bestimmt werden. Daraus folgt, dass das Gebilde ausser im vierfachen Punkte immer nichtstabil sein müsste. Das Gleichgewicht wird erst durch die neu aufgetretene Phase bestimmt, und somit muss gleichzeitig eine der beiden gleich zusammengesetzten Formen verschwinden, da ausserhalb des vierfachen Punktes nur zwei feste Phasen neben Dampf vorhanden sein können.

174. **Zwei feste Phasen und eine flüssige neben Dampf.** Die Linien, die sich in einem solchen vierfachen Punkte schneiden können, sind ausser der „kondensierten“ zwei Lösungslinien und eine Dampfdrucklinie zweier fester Phasen. Wir haben also die beiden Fälle des Durchschnittes einer Dampfdruck- mit einer Lösungslinie, und zweier Lösungslinien zu betrachten, die beide gleichzeitig an demselben Punkte eintreten.

Auch hier können die beiden festen Phasen von verschiedener, oder von gleicher Zusammensetzung sein; wir betrachten zunächst den ersten, allgemeineren Fall.

Hier giebt es wieder mehrere Unterfälle, je nachdem die festen Phasen Verbindungen der Bestandteile sind, oder diese in reinem Zustande darstellen. Der letzte Fall bietet die einfachsten und bestbekannten Verhältnisse.

Was zunächst die Dampfdrucklinie anlangt, so werden meist, wenn im festen Zustande keine Verbindung vorliegt, auch die Dämpfe unverbunden nebeneinander bestehen. Alsdann ist der Dampfdruck über den beiden festen Phasen, von denen jede aus einem der beiden Bestand-

teile in reinem Zustande besteht, einfach gleich der Summe der beiden eigenen Dampfdrucke der festen Stoffe. Findet im Dampfe Verbindung statt, so wird diese teilweise dissociiert sein, und zu den Teildrucken der Bestandteile fügt sich alsdann der Dampfdruck der Verbindung (bezw. der Verbindungen, wenn mehrere bestehen) hinzu.

Die Dampfdrucklinie wird sich von den tiefsten Temperaturen (da es keine untere Grenze des festen Zustandes giebt) bis zu einer gewissen Temperatur hinauf verfolgen lassen, wo eine flüssige Phase auftritt. Wegen der Schwierigkeit der Überschreitung aus dem festen Gebiet in das flüssige ist ihr weiterer Verlauf experimentell so gut wie unzugänglich. Die flüssige Phase wird im allgemeinen aus einem Gemisch der beiden Bestandteile nebst etwaigen gelösten Verbindungen zwischen ihnen bestehen. An den Punkt, wo sie erscheint, setzen sich zwei Lösungslinien an, indem neben der Flüssigkeit sowohl der eine, wie der andere feste Bestandteil vorhanden sein kann. Diese Temperatur und der entsprechende Dampfdruck gehören dann dem vierfachen Punkte an, in welchem zwei feste Stoffe, eine Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen.

Über die Lage der beiden Lösungslinien, die sich im vierfachen Punkte treffen, lässt sich folgendes aussagen, falls nach der Voraussetzung keine chemische Wechselwirkung eintritt, die zur Bildung neuer fester Phasen führt. Betrachtet man zunächst das Gleichgewicht der Flüssigkeit mit dem festen Stoffe A, so liegt die Temperatur, solange die Menge des zweiten Stoffes B Null ist, beim Schmelzpunkt von A. Durch Zusatz von B sinkt diese Gleichgewichtstemperatur, und zwar stetig mit steigender Menge von B.

Das Gebilde aus Lösung und festem A ist anfangs stabil in Bezug auf festes B. Dann gelangt man mit fallender Temperatur nach dem vierfachen Punkte, wo die Lösung neben festem A und festem B besteht. Sorgt man dafür, dass das Auftreten von festem B vermieden wird, so lässt sich die Gleichgewichtslinie mit festem A oft noch weit über den vierfachen Punkt verfolgen, bis mit dem Aufhören des metastabilen Gebietes festes A freiwillig erscheint.

Für die Linie mit festem B gilt ganz dasselbe, wie für die erste, d. h. von reinem B aus wird die Temperatur immer niedriger, je mehr A zugesetzt wird, bis schliesslich auch von dort aus der vierfache Punkt erreicht wird, und der Übergang auf das metastabile und labile Gebiet stattfindet.

Werden als Koordinaten die Zusammensetzung der flüssigen Phase (ausgedrückt durch den Molenbruch) und die Temperatur

benutzt, so erhält man ein Bild, wie es schematisch in Fig. 15
gestellt ist[1]).

Als Beispiel hierfür lässt sich bereits der erste sorgfältig
suchte Fall gegenseitiger Schmelzpunktserniedrigung verwerter
fraglichen Messungen sind von Schaffgotsch[2]) an den Nitrat
Kalium und Natrium ausgeführt
Statt der Tabelle (I, 1016) g
in Fig. 155 die entsprechende
nung, aus welcher hervorgel
bis zu den grössten Konzent
die Kurven nahezu geradlinig v
Die punktierten Linien beziel
auf Gewichtsteile; rechnet man
Molenbrüche um, so bleibt die
linigkeit erhalten, wie sich aus
gezogenen Linien ergiebt. Die
kungen rühren wohl unzweifel
Versuchsfehlern her; ebenso ist
Schmelzpunkt des niedrigst scl
den Gemisches angegebene Ter

Fig. 154.

von 226° zu hoch[3]). Schaffgotsch ist auf diesen Irrtum verfal
er von der Annahme ausging, dass der niedrigste Schmelzpu
dem Gemisch eintreten müsste, in welchem die Bestandteile in
metrischen Verhältnissen enthalten sind.

Fig. 155.

175. **Die**
drate und die
sche Legierung.
erwähnte Irrtum
lich der Zusamme
der Lösung un
Ausscheidungspr
wurde dadurch
gerufen, dass s
konstante Verhält
obachten liessen,

[1]) Diese Darlegungen, wie einige spätere sind zum Teil schon i
Bande dieses Lehrbuches (S. 1023) entwickelt worden. Eine teilweise Wie
erschien indessen zulässig, da hier andere Gesichtspunkte massgebend
inzwischen auch das thatsächliche Material erheblich angewachsen ist.

[2]) Pogg. Ann. **102**, 293. 1857.

[3]) Guthrie hat ihn (Phil. Mag. (5) **17**, 462. 1884) auf 215° bestimm

nur an chemischen Verbindungen zu sehen gewohnt war, und die deshalb als Kennzeichen solcher galten. Die älteren Beobachtungen, insbesondere über die konstanten Erstarrungstemperaturen und damit zusammenhängende Erscheinungen sind an früherer Stelle eingehend geschildert worden; (I, 1018); ihren Höhepunkt und damit die Notwendigkeit ihrer Beseitigung erreichte diese Entwickelung in den Arbeiten von Guthrie über die Kryohydrate.

Diese Arbeiten[1]) begannen mit einer Untersuchung über das Gefrieren von Kochsalzlösungen. Bei der Temperatur unter — 3° scheidet sich das von Lowitz entdeckte Bihydrat aus einer gesättigten Lösung aus, wenn man die Temperatur erniedrigt. Hat man aber — 22° erreicht, so erscheinen undurchsichtige krystallinische Massen von anderem Aussehen, und die Temperatur der Flüssigkeit bleibt bei weiterem Gefrieren konstant, bis der letzte Tropfen fest geworden ist. Die Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung des ausgeschiedenen Produktes ergiebt sich aus den nachstehenden Analysen von sechs nacheinander gebildeten Ausscheidungen.

Nr.	% NaCl
1	23·72
2	23·66
3	23·73
4	23·82
5	23·34
6	23·35

Auch die Mutterlauge zeigte den gleichen Gehalt von 23·6 %.

Guthrie entwickelt nun in ganz sachgemässer Weise, dass eine Lösung, die mehr Salz enthält, als dieser Zusammensetzung entspricht, dieses beim Abkühlen ausscheiden muss, während eine salzärmere Lösung Eis ausscheidet; schliesslich müssen beide auf die tiefste Temperatur und die gleiche Zusammensetzung kommen. Ebenso legt er klar, dass die Gleichheit in der Zusammensetzung der Ausscheidung und der Mutterlauge die wesentlichste Bedingung dafür ist, dass das Erstarren von Anfang bis zu Ende bei der gleichen Temperatur erfolgt.

Dagegen begeht er den Irrtum, dass er den ausgeschiedenen Stoff als eine selbständige chemische Verbindung ansieht. Die Analyse des Produktes aus Kochsalz führt zu keiner einfachen Formel; $2NaCl + 21H_2O$ ist noch der nächste Ausdruck dafür. Doch hält er die Zusammensetzung $NaCl + 10H_2O$ für möglich, da sich an der kalten Masse beim Arbeiten damit Feuchtigkeit aus der Luft verdichtet haben könnte.

---

[1]) Phil. Mag. (4) **49**, 1 ff.; (5) **1**, 49; **2**, 211 ff. 1875—1876.

hier auftretenden Verhältnisse finden sich bei allen mögli
l ungen wieder, und so sah sich Guthrie einer unübersehb

10% 20% 30% 40% 50%
KNO_3
$MgSO_4$
$AgNO_3$
KBr
$(NH_4)_2SO_4$
NH_4Cl
NH_4NO_3
$NaCl$
KJ
HCl
C_2H_6O
$CaCl_2$

Fig. 156.

ızahl neuer Verbindungen gegenüber, welche alle die gemei
ʒentümlichkeit haben, dass sie aus Salzlösungen bei Temper

unter 0° entstehen und auch nur dort haltbar sind. Er erwägt ausdrücklich die Frage, ob es sich nicht einfach um Gemische von Salz und Eis handele; doch scheint ihm die offenbar krystallinische Form (die indessen auch diesen Bestandteilen zukommt) ein unwiderleglicher Beweis ihrer Natur als bestimmter chemischer Verbindungen zu sein. Auch die ungewöhnliche Zusammensetzung, die sich für einige dieser „Verbindungen" ergab, wie $KClO_3 + 222 H_2O$ und $K_2Cr_2O_7 + 292 H_2O$, änderte vorläufig seine Auffassung nicht. Er nannte diese Stoffe **Kryohydrate**, und wenn auch seitdem ihre chemische Individualität nicht hat aufrecht erhalten werden können, so ist doch der Name als

Fig. 157.

eine kurze Bezeichnung solcher Gemische mit niedrigster Erstarrungstemperatur geblieben.

Auf die praktische Bedeutung der Kryohydrate für die Herstellung konstanter Temperaturen wird von Guthrie bereits in seiner ersten Abhandlung hingewiesen.

Die einzelnen Ergebnisse dieser lange fortgesetzten Arbeiten brauchen nicht aufgezählt zu werden, da sie nur Beispiele für das allgemeine Verhalten sind. Sie sind in den Figuren 156 und 157 dargestellt, die wegen ihres geschichtlichen Interesses hier nach den Originalen wiedergegeben sind. Die Abscissen bedeuten Prozente trockenen Salzes, die Ordinaten Temperaturen.

Nur einige Punkte von Bedeutung sind zu erwähnen. Zunächst, dass einige Salze verschiedene Kryohydrate zu geben vermögen, deren Schmelztemperaturen weit auseinanderliegen können. Die Erscheinung, die anfangs schwer verständlich schien, klärte sich dahin auf, dass

solche Salze je nach den Umständen in verschiedener Form, wasserfrei und wasserhaltig, oder in verschiedenen Hydratationszuständen im Kryohydrat auftraten. Jeder derartigen Form entspricht ein besonderes Kryohydrat; Guthrie nannte die bei höherer Temperatur sich bildenden Subkryohydrate, und das mit niederster Temperatur das eigentliche Kryohydrat. Derartige Erscheinungen waren besonders auffällig beim Jodnatrium aufgetreten.

Eine andere Beobachtung, die Erwähnung verdient, ist die, dass Lösungen von Colloidstoffen keine Kryohydrate liefern, weil sie keine Erniedrigung des Gefrierpunktes zeigen. Lösungen von arabischem Gummi, die bis 40 % festen Stoffes enthielten, bildeten wenige Zehntelgrade unter Null Eis.

Wie man sieht, hat Guthrie die thatsächlichen Verhältnisse seiner Kryohydrate ganz richtig aufgefasst und nur ihre Deutung verfehlt, obwohl er die Bedingung ihrer Bildung, die gleichzeitige Sättigung der Lösung in Bezug auf die beiden festen Stoffe, klar eingesehen hatte. Aus den gleichen Thatsachen und Betrachtungen zog dann Pfaundler[1]) den umgekehrten Schluss, dass die Kryohydrate gerade wegen der Art ihrer Entstehung keine chemischen Verbindungen seien, und Guthrie hat sich später dieser Auffassung angeschlossen.

Pfaundler veranlasste seinen Schüler Offer[2]) zu einer Prüfung der Verhältnisse im Hinblick auf die Frage, ob die Kryohydrate Gemenge oder Verbindungen seien. Zu diesem Zwecke wurde untersucht, ob ihre Eigenschaften, wie bei chemischen Verbindungen, von dem verhältnismässigen Mittelwerte der Eigenschaften der Bestandteile verschieden, oder wie bei mechanischen Gemengen diesem gleich seien. Es ergab sich das letztere. Dies wurde zunächst dadurch erwiesen, dass die Lösungswärme in überschüssigem Wasser sich als gleich erwies, wenn einerseits Kryohydrat, andererseits die entsprechende Menge von Eis und Salz zum Versuch genommen wurde. So wurde beispielsweise mit dem Kryohydrat des Kaliumchlorats eine Temperaturerniedrigung von 6·15°, mit Eis und Salz eine von 6·14° beobachtet.

Ähnlich, wenn auch nicht ganz so überzeugend fielen die Versuche über die Volume aus. In einem grossen Dilatometer wurde eine gewogene Wassermenge durch Einsetzen in eine Kältemischung in Eis

---

[1]) Auf der Münchener Naturforscherversammlung von 1877, wo Guthrie seine Beobachtungen und Ansichten persönlich vortrug (Ber. **10**, 2222. 1877). Die ausführliche Entwickelung findet sich in Pfaundlers Lehrbuch der Physik (7. Aufl. **2**, 2) und ist von Offer in seiner gleich zu erwähnenden Arbeit wiedergegeben worden.

[2]) Wien. Ak. Sitzungsber. **81**, 1058. 1880.

verwandelt, das gewogene Salz dazugegeben, und der übrige Raum mit Petroleum gefüllt. Nachdem durch Erwärmen das Eis geschmolzen und das Salz aufgelöst worden war, liess man die Lösung zum Kryohydrat erstarren und beobachtete nach der Herstellung der anfänglichen Temperatur wieder den Stand des Petroleums. Auf diese Weise ergab sich bei einem Versuch mit Kaliumchlorat eine Ausdehnung von 0·46 %, mit Kaliumnitrat eine Zusammenziehung von 0·23 %. Wenn auch diese Abweichungen wohl auf Versuchsfehler (insbesondere Luftabscheidung) zurückzuführen sind, so ist ihr Betrag doch unerwünscht gross.

Andere Versuchsanordnungen nach der hydrostatischen Methode ergaben indessen ähnlich schwankende Zahlen. Der Vergleich der unmittelbar gemessenen Dichte der Kryohydrate mit der aus Eis und Salz berechneten ist nachstehend gegeben:

		beob.	ber.
Kryohydrat des	Kaliumnitrats	0·975,	0·978
„ „	Kaliumchlorats	0·932	0·934
„ „	Ammoniumchlorids	0·999	0·996.

Behandelt man ein Kryohydrat, dessen Salz sich nicht in Alkohol löst, mit diesem, so wird das Eis herausgelöst, und es bleibt ein Schwamm aus Salz nach, der die äussere Form des Kryohydrates bewahrt. Wird es dagegen in kaltes Wasser gebracht, so wird das Salz herausgelöst, und man findet es nach einiger Zeit in eine durchsichtige Eismasse verwandelt. Auch diese Erscheinungen deuten auf ein mechanisches Gemenge; eine chemische Verbindung könnte sich nicht so verhalten.

Was schliesslich das Hauptargument Guthries für die Einheit der Kryohydrate anlangt, ihre krystallinische Beschaffenheit, so betont Offer, dass er nie ausgebildete Krystalle habe erhalten können, sondern immer nur undurchsichtige Massen. Selbst als er eine kryohydratische Lösung durch eine eingesenkte Kältemischung ganz langsam an der Aussenseite eines Probierrohres erstarren liess, setzten sich nur opake Schichten ohne sichtbare Krystallflächen ab. Auch Guthrie erwähnt wiederholt als charakteristisch für seine Kryohydrate ihr opalartiges oder perlweisses Aussehen.

In einer Abhandlung aus dem Jahre 1884[1]) finden wir Guthrie endlich auf dem richtigen Standpunkte bezüglich der Auffassung der Erscheinungen. Gleichzeitig hat er sich von der Beschränkung auf die Salzlösungen freigemacht, und sieht in der Bildung eines niedrigst schmelzenden Gemisches eine allgemeine Erscheinung, die immer auf-

[1]) Phil. Mag. (5) 17, 462. 1884.

treten muss, wenn sich die Stoffe im flüssigen Zustande mischen, ohne chemische Verbindungen zu bilden. Man erhält solche Verhältnisse aus jedem beliebigen Gemische, wenn man dieses teilweise erstarren lässt, in der letzten Mutterlauge. Denn es muss jedesmal der im Überschusse vorhandene Bestandteil zuerst auskrystallisieren, und im Rückstande bleibt das Gemisch vom niedrigsten Schmelzpunkt. Guthrie schlägt für derartige Gemische, die sich auch bei mehr als zwei Bestandteilen bilden, den Namen der eutektischen Gemische vor. Er weist ihr Auftreten bei Legierungen von Metallen und Salzen nach, und bestimmt für eine Anzahl solcher Zusammenstellungen den eutektischen, d. h. nonvarianten Punkt.

Indessen waren damit die Vorstellungen über besondere chemische Verbindungen an den ausgezeichneten Punkten noch nicht aus der Welt geschafft. Von Vignon[1]) wurden noch 1892 solche angenommen und aus den Analysen zu erweisen versucht, obwohl inzwischen (1890) in dem ersten Bande dieses Lehrbuches die Übereinstimmung der vorhandenen älteren Beobachtungen mit der einfachen „physikalischen" Theorie nachgewiesen worden war.

An gleicher Stelle findet sich die Darlegung, dass sich die Richtung der beiden Lösungslinien, die sich im kritischen Punkte schneiden, aus den Eigenschaften der Bestandteile gemäss dem Gesetze von Raoult-van't Hoff vorausberechnen lässt, womit eine angenäherte Bestimmung der Temperatur und der Zusammensetzung im Durchschnittspunkte verbunden ist, wenn man die Lösungslinien als Gerade ansieht. Dazu ist noch die wesentliche Einschränkung zu erwähnen, dass diese Verhältnisse nur eintreten, wenn die beiden Stoffe sich im flüssigen Zustande nach allen Verhältnissen vermischen können. Ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, so tritt an die Stelle des kryohydratischen Punktes eine kryohydratische Linie, in welcher die Temperatur unabhängig von der Zusammensetzung ist.

Die unter diesen Gesichtspunkten ausgeführten Arbeiten von Miolati[2]), Roloff[3]) und Dahms[4]) haben alle die allgemeine Theorie bestätigt, und gleichzeitig das Vorhandensein relativ einfacher Verhältnisse hierbei erkennen lassen. Zunächst seien aus den letztgenannten Arbeiten die Ergebnisse in der Gestalt der erhaltenen Kurven wiedergegeben, welche sich auf Gemische von Äthylenbromid (A), Benzol (B), Diphenylamin

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 7, 387 ff. 1892.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 649. 1892.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie 17, 325. 1895.
[4]) Wied. Ann. 54, 486. 1895.

sigsäure (E), Menthol
itrobenzol (N), Naph-
Np), Phenol (P) be-
Die Abscissen sind
Molenbrüche, und die
ı sind mit den Buch-
der Stoffe bezeich-
elche die Mischungen
serer Menge enthalten;
Fig. 158 bis 163.
/ie man sieht, ver-
die Linien fast ge-
nur alle ein wenig
v gegen die Abscissen-
h. die Gleichgewichts-
ratur wird bei grösseren
ıgen fremder Stoffe
ler erniedrigt, als pro-
nal dem Molenbruch.
mag zum Teil daher
ı, dass die Erniedrig-
onstante dem Quadrat
ıbsoluten Temperatur
:ehrt proportional ist,
ıit fallender Tempera-
ächst.
:ine Ausnahme machen
:urven des Menthols,
63, welche stark ge-
nt sind. Indessen waren
ıesondere Verhältnisse
reten, indem sich zuerst
llotrope Form dieses
ı ausschied, welche die
ıchen Erscheinungen
; auch ist die Aus-
lungsgeschwindigkeit
gross und daher die
llung der Temperatur
er.

Fig. 158.

Fig. 159.

Fig. 160.

Fig. 161.

Zu den Figuren 159 und 160 ist noch zu bemerken, dass für die erste das einfache Molekulargewicht des Phenols (P) benutzt wurde, für Fig. 160 das doppelte (P_2). Das Molekulargewicht des Phenols geht mit steigender Konzentration vom einfachen auf das zweifache über, so dass eigentlich ein veränderlicher Wert desselben für die Ausrechnung des Molenbruchs hätte benutzt werden müssen. Doch fehlen zu einer solchen Rechnung die unabhängigen Unterlagen.

Fig. 162.

Ähnlich liegt das Verhältnis bei Essigsäure, nur dass hier die Verdoppelung schon bei geringen Konzentrationen eintritt. Es ist deshalb auch nur die Kurve für das Molekulargewicht $(C_2H_4O)_2$ mitgeteilt worden.

Ganz ähnlich sind die von Roloff erhaltenen Kurven: auch dieser betont ihre grosse Annäherung an gerade Linien.

Wie oben erwähnt, lässt sich der Winkel, unter dem sich die beiden Lösungslinien im eutektischen Punkte schneiden, nach der Formel von van't Hoff $d \ln c / dT = L / RT^2$ berechnen. Wendet man sie auf beide Stoffe im eutektischen Punkte an, so ist die Temperatur für beide gleich und die beiden Gleichungen $d \ln c_1 / dT = L_1 / RT^2$ und $d \ln c_2 / dT = L_2 / RT^2$ ergeben durch Division, indem man $d \ln c = dc/c$ setzt,

Fig. 163.

$$dc_1/dT : dc_2/dT = L_1 c_1 / L_2 c_2,$$

d. h. die Tangenten der Winkel, unter denen sich beide Linien schneiden, verhalten sich wie die Produkte aus den Lösungswärmen L der Stoffe (im eutektischen Gemisch) und den Anteil[illegible]

handen sind. Diese Gleichung ist auf anderem Wege von Dahms[1]) und Le Chatelier[2]) abgeleitet worden, wobei sich ergab, dass sie für beliebig konzentrierte Lösungen gilt.

176. **Die Schmelzdrucklinie der Kryohydrate.** Bereits Guthrie[3]) hat die Vermutung ausgesprochen, dass die Zusammensetzung der Kryohydrate vom Druck abhängig sein müsse. Er hat hieraus allerdings nicht gefolgert, dass sie daher keine chemischen Verbindungen sein können, sondern im Gegenteil, dass die Verbindungsgewichte sich mit dem Drucke veränderlich zeigen würden, wenn hinreichend starke Drucke zur Anwendung gelangten. Versuche, einen solchen Einfluss nachzuweisen, hat er nicht angestellt.

Da die Umwandlung im vierfachen Punkt einer gewöhnlichen Schmelzung in Bezug auf die Unveränderlichkeit der Temperatur völlig entspricht, so wird auch die Formel über die Änderung des Schmelzpunktes mit dem Druck ohne weiteres anzuwenden sein, und die Linie der „kondensierten" Zustände hat in unmittelbarer Nähe des vierfachen Punktes den Verlauf, der durch die Volumänderung und die Wärmetönung vorgeschrieben ist. Da es sich aber um ein Gleichgewicht zweiter Ordnung handelt, so wird mit dieser Verschiebung auch eine Verschiebung in der Zusammensetzung der Lösung verbunden sein, die u. a. dadurch bestimmt ist, dass die wirkliche Zustandsänderung durch den Druck unter allen möglichen die ist, welche die grösste Volumverminderung bewirkt.

Untersuchungen in dieser Beziehung sind zuerst von Roloff[4]) angestellt worden. Ein Gefäss von der in Fig. 164 dargestellten Form wurde mit einem eutektischen Gemisch aus 0·301 Naphtalin und 0·699 Diphenylamin gefüllt, dessen Schmelzpunkt bei 32·45° liegt. Zwischen B und C befindet sich Quecksilber; ebenso ist bei D ein Tropfen davon vor-

Fig. 164.

[1]) Wied. Ann. **64**, 507. 1898.
[2]) Compt. rend. **130**, 1606. 1900.
[3]) Phil. Mag. (5) **1**, 450. 1876.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **17**, 325. 1895.

handen, damit die unregelmässige Form der zugeschmolzenen Spitze keine Schwierigkeit bei der Ablesung macht. Das gefüllte Rohr wurde wie das Manokryometer von Visser (S. 367) behandelt, indem es auf verschiedene, etwas über 32·45° liegende Temperaturen gebracht, und nach Erreichung des Gleichgewichtes aus der Volumverminderung der zwischen C und D eingeschlossenen Luft der Druck im Apparate abgeleitet wurde. Durch wiederholtes Öffnen und die Beobachtung neuer Einstellungen wurde die Überzeugung gewonnen, dass es sich um wirkliche Gleichgewichtszustände handelte.

Als Mittelwert der Versuche, die bis 33·12° und 23·2 Atm. gingen, wurde $dp/dT = 33{\cdot}2$ Atm. gefunden, mit Abweichungen von einigen Prozenten bei den höheren Drucken.

Um diese Zahl mit der aus der Formel $dT/dp = TV/L$ zu vergleichen, wo V die Volumzunahme bei der Schmelzung und L die Schmelzwärme ist, sind diese beiden Grössen experimentell bestimmt worden. Aus dem Unterschiede der spezifischen Gewichte des Kryohydrates im festen und flüssigen Zustande folgt eine Änderung von 0·098 ccm für 1 g des Stoffes. Einu unmittelbare Bestimmung der Volumänderung beim Erstarren führte zu dem Werte 0·096 und 0·099; als Mittel wurde 0·098 angenommen.

Die unmittelbare Bestimmung der Schmelzwärme ergab 23·31 cal für 1 g. Die Berechnung aus den bekannten Schmelzwärmen der Bestandteile unter Berücksichtigung der Änderung derselben mit der Temperatur führte zu der Zahl 26·87, die nicht unbedeutend grösser ist. Als massgebend wurde der beobachtete Wert angesehen.

Achtet man noch darauf, dass L durch Multiplizieren mit $41{\cdot}8 \times 10^6$ auf absolutes Mass, und p durch Dividieren mit 1013000, dem absoluten Werte einer Atmosphäre, auf diese Einheit umzurechnen ist, so folgt $dp/dT = 32{\cdot}1$ Atm., in ausreichender Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Werte. Nimmt man für L den aus den Schmelzwärmen der Bestandteile additiv berechneten Wert (der viel weniger sicher ist), so kommt 36·9 Atm.

Ferner kann man auch dp/dT aus den unmittelbar bestimmten Werten für die Bestandteile berechnen, wenn man die Schmelzpunktserhöhung des Kryohydrates als Summe der Schmelzpunktserhöhungen der reinen Bestandteile auffasst. Nach den von Damien (S. 370) gegebenen Werten dT/dp, 0·0358 für Naphtalin und 0·0242 für Diphenylamin, ergiebt sich gemäss der Zusammensetzung 0·3 : 0·7 $dp/dT = 37{\cdot}5$, etwas zu gross.

Endlich kann man unter Anwendung der Gesetze von Raoult und van't Hoff den Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur des

Kryohydrates wie folgt berechnen. Denkt man sich das Kryohydrat bei Atmosphärendruck mit der Schmelze im Gleichgewicht, und erhöht dann den Druck um dp Atm., so ist die entsprechende Erhöhung des Schmelzpunktes nicht dieselbe für die beiden Bestandteile. Sie sei dT_1 für den ersten, und dT_2 für den zweiten, so wird weder Gleichgewicht vorhanden sein, wenn die Temperatur um dT_1, noch wenn sie um dT_2 erhöht wird. Vielmehr wird zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderlich sein, dass sich gleichzeitig die Konzentration in der Schmelze ändert, bis der daher rührende Einfluss die Verschiedenheit der geänderten Schmelztemperaturen gerade ausgeglichen hat. Dies geschieht, indem die Gleichgewichtstemperatur des Bestandteils mit der grösseren Temperaturerhöhung durch Vermehrung des anderen Bestandteils in der Schmelze herabgedrückt wird; der gleiche Umstand erhöht die Gleichgewichtstemperatur des anderen Bestandteils, und wenn beide Einflüsse auf die gleiche Temperaturerhöhung dT geführt haben, ist das Gleichgewicht wieder hergestellt.

Nun nehmen wir an, dass die Schmelzdruckkoëffizienten im Kryohydrat dieselben seien, wie für die reinen Stoffe. Nennen wir die entsprechenden Koëffizienten C_1 und C_2, so gilt zunächst für den Druckeinfluss:
$$dT_1' = C_1 dp \text{ und } dT_2' = C_2 dp.$$

Ferner werde angenommen, dass das Gesetz von Raoult-van't Hoff auch für die Konzentrationsvermehrung in konzentrierten Lösungen gelte. Dann ist die daher rührende Temperaturänderung dT'' gegeben durch die Formel:
$$\frac{d \ln x}{dT''} = \frac{L}{RT^2} \text{ oder } dT'' = \frac{RT^2}{Lx} dx = \frac{K}{x} dx,$$
wo x der Molenbruch und L die molekulare Schmelzwärme ist. Somit haben wir:
$$dT_1'' = \frac{K_1}{x} dx \text{ und } dT_2'' = -\frac{K_2}{1-x} dx.$$

Nach der oben gegebenen Betrachtung muss die Summe der beiden Temperatureinflüsse auf beide Stoffe gleich sein; daraus folgt, wenn wir diese gleiche Summe mit dT bezeichnen:
$$dT = C_1 dp + \frac{K_1}{x} dx = C_2 dp - \frac{K_2}{1-x} dx$$
oder:
$$\frac{dx}{dp} = \frac{C_1 - C_2}{\frac{K_1}{x} + \frac{K_2}{1-x}}.$$

Mittelst der letzteren Gleichung kann man dx aus jeder der vorhergehenden eliminieren, und erhält dann aus beiden:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(1-x)K_1C_2 + xK_2C_1}{(1-x)K_1 + xK_2}.$$

Um die Gleichung auf einen bestimmten Fall anzuwenden, hat man zunächst die für die Schmelztemperatur der reinen Stoffe bekannten Schmelzwärmen L auf die Schmelztemperatur des Kryohydrates umzurechnen, indem man das Produkt aus dem Unterschiede der Molekularwärmen im flüssigen und festen Zustande in den Temperaturunterschied von jener Schmelzwärme abzieht. Roloff berechnet für das oben erwähnte Gemisch von 0·7 Diphenylamin und 0·3 Naphtalin aus den Angaben von Batelli[1]) über die Schmelzwärmen und die Wärmekapazitäten in beiden Zuständen die Grössen L_1 und L_2 für den Schmelzpunkt 32° des eutektischen Gemisches zu 4288 cal. für Naphtalin und 4039 cal. für Diphenylamin. Die beiden Schmelzdruckkoëffizienten sind nach Damien (S. 370) 0·0358 und 0·0242. Aus dem Mischungsverhältnis 0·3 : 0·7 nach Gewicht ergiebt sich mit den Molekulargewichten 128, bezw. 169 der Molenbruch $x = 0{\cdot}361$. Geht man mit diesen Werten in die Gleichungen, so folgt:

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0293^0 \text{ oder } \frac{dp}{dT} = 34{\cdot}1 \text{ Atm.}$$

Die Zahl kommt der unmittelbar bestimmten von 33·2 Atm. (S. 852) angesichts der angenäherten Voraussetzungen der Rechnung nahe genug.

Die Berechnung von dx/dp ergiebt, dass durch die Druckzunahme um eine Atmosphäre die Lösung 0·02 % Naphtalin gegen eine gleiche Menge Diphenylamin austauscht.

177. **Zusammengesetzte feste Phase.** Wird die Voraussetzung aufgegeben, dass die beiden festen Phasen aus den reinen Bestandteilen bestehen, so können zwei Fälle eintreten. Entweder ist die Zusammensetzung der Lösung zwischen denen der festen Phasen, oder sie liegt ausserhalb. Im ersten Falle treten die beiden festen Stoffe zusammen, um die Lösung zu bilden; im zweiten muss umgekehrt die Lösung und einer der festen Stoffe zusammenwirken, damit der andere entsteht. Im ersten Falle muss man von der Lösung ausgehen, wenn man aus einer der Phasen die beiden anderen erhalten will; im zweiten ist einer der festen Stoffe der einzige Ausgangspunkt dazu.

Der bekanntere Fall ist der zweite, den wir zunächst betrachten. Um eine Anschauung zu haben, denken wir uns zwei verschiedene

[1]) Atti Ist. Venet. (3) 3, 35.

ydrate desselben Salzes, oder auch Anhydrid und Hydrat neben einer ösung, die weniger Salz enthält, als das wasserreichere Hydrat. Ein olcher Fall liegt z. B. beim Glaubersalz vor, welches bei 32·5° einen ierfachen Punkt hat, in dem Anhydrid, Dekahydrat, Lösung und Dampf ebeneinander bestehen. Dieser Punkt kann nicht von der Lösung aus rreicht werden, wie dies z. B. für den eutektischen Punkt durch Abühlen eines flüssigen Kryohydrats möglich ist, sondern nur vom Hydrat us, das durch Erwärmen in die beiden Phasen Lösung und Anhydrid erfällt. Darum tritt auch keine Schmelzung im eigentlichen Sinne beim ierfachen Punkte ein, denn mit der Verflüssigung des Hydrats ist die usscheidung des festen Anhydrids verbunden, so dass ein Brei, aber eine vollständig flüssige Schmelze entsteht. Nur darin zeigt sich eine bereinstimmung, dass die Temperatur dieses vierfachen Punktes ebenso bestimmt ist, wie die irgend eines anderen.

Es ist diese Temperatur bei einer dahin gerichteten Untersuchung von Richards[1]) sogar (vergl. S. 835) so konstant befunden worden, dass er sich zu einem Festpunkte für thermometrische Zwecke eignet, welcher gestattet, in der Nähe der Zimmertemperatur, d. h. also in dem Gebiete, wo man am meisten arbeitet, eine genau bekannte Temperatur mit aller Sicherheit herzustellen und beliebig lange zu erhalten. Es ist für diesen Zweck erforderlich, reines Salz zu benutzen; dabei sind folgende Erfahrungen gemacht worden.

Verunreinigungen ändern den Gleichgewichtspunkt wie einen gewöhnlichen Schmelzpunkt; doch lassen sie sich durch Umkrystallisieren eicht beseitigen.

Aus dem reinen Salz des Handels wurde durch zweimaliges Krystallisieren aus Porzellan ein Produkt erhalten, welches bis auf einen Tausendstelgrad bei derselben Temperatur „schmolz", wie ein sorgfältig us gewaschenem Natriumbikarbonat und reiner Schwefelsäure hergestelltes Präparat. In der Wiederholung der Schmelzpunktsbestimmung nach einer zwischengeschalteten Krystallisation kann man sich immer eicht überzeugen, ob die Reinigung vollständig genug war.

Die Temperatur stellt sich viel besser ein, wenn man das Salz mit einem Bade von höherer Temperatur umgiebt, als umgekehrt. Im ersten Falle besteht der Vorgang in der Verflüssigung des Hydrats unter Abscheidung des Anhydrids; im anderen Falle muss umgekehrt Anhydrid gelöst und Hydrat ausgeschieden werden. Der zweite Vorgang geht angsamer von statten, als der erste. Als die Aussentemperatur von

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 690. 1898.

33° auf 36° erhöht wurde, blieb der Schmelzpunkt auf $^1/_{1000}$° konstant, während eine Erniedrigung der Aussentemperatur auf 28° ihn um 0·012° sinken liess.

Die Änderung der relativen Mengen der vorhandenen Phasen hat gleichfalls keinen messbaren Einfluss. Man thut am besten, von vornherein etwas wasserfreies Salz in Pulverform zuzufügen, damit man die hineinzubringenden Gegenstände vorher mit reinem Wasser abwaschen und nass in das Bad bringen kann, ohne Gefahr zu laufen, dass die eine feste Phase in ihrer Menge zu sehr vermindert wird.

Die Temperatur dieses Gleichgewichts ist 32·379° nach der Wasserstoffskala. Von allen vierfachen Punkten ist dieser zur Zeit der am genauesten bestimmte.

Dieser vierfache Punkt ist der Durchschnitt zweier Lösungslinien, von denen sich die eine auf das Hydrat, die andere auf das Anhydrid bezieht. Obwohl die Grundlagen dieser Auffassung sich bereits den Arbeiten Löwels (S. 719) entnehmen lassen, hat doch die ältere Annahme, die die plötzliche Richtungsänderung in der Kurve der stabilen Lösungen in einem Vorgange suchte, der innerhalb der Lösung verlaufen sollte, die einfache und richtige Auffassung lange verhindert, und es ist schon bemerkt worden, dass 1885, als in der ersten Auflage dieses Werkes auf die bestimmende Rolle des festen Stoffes, der sich mit der Lösung im Gleichgewicht befindet, hingewiesen wurde, diese Betrachtung neu war, und erst langsam, namentlich durch die Arbeiten von Roozeboom und die durch ihn bewirkte Entwicklung der Gibbsschen Phasenlehre (in der sie implicite enthalten ist) zum Allgemeingute wurde[1].

Man wird aus diesen Verhältnissen den Schluss ziehen können, dass überall, wo eine Unstetigkeit in der Lösungslinie in Gestalt eines Knickes eintritt, die Beschaffenheit der festen Phase unter der Lösung

---

[1]) Von Roozeboom ist (Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 200) Demarçay als derjenige genannt worden, der bereits 1883 (Compt. rend. **96**, 1860) ausgesprochen habe, dass jedem Hydrate seine eigene Löslichkeit zukomme, „was damals eine grosse Neuigkeit war“. In der That waren die unabhängigen Lösungslinien verschiedener Hydrate lange vorher von Löwel nachgewiesen worden, so dass in dieser Beziehung Demarçay nichts neues geboten hat. Aber auch in seiner allgemeinen Auffassung der Erscheinung steht Demarçay durchaus auf dem Standpunkte Löwels, indem er die verschiedenen Löslichkeiten dem Vorhandensein verschiedener Hydrate *in der Lösung* zuschreibt, wie aus den nachstehenden Worten hervorgeht (a. a. O. S. 1861 unten): „Wie unvollständig auch di[illegible] gebnisse sind, so scheinen sie doch zu zeigen, dass die Lösung de[illegible] hydrate bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge [illegible] Hydrates enthält. Das Verhältnis der verschiedenen Hydrate is[illegible]

nderung erfahren haben muss. Umgekehrt muss die Lösungs- mmer einen Knick haben, wenn der feste Stoff sich in einen 1 umwandelt, und die Umwandlungspunkte der festen Phasen sich durch den gegenseitigen Durchschnitt zweier Lösungs- ebenso erkennen, wie durch den Durchschnitt zweier Dampf- nien. Ferner wird man in weiterer Ausdehnung der letzteren ie sagen können, dass die Löslichkeit der stabileren Form immer r sein muss, als die der weniger stabilen; daraus ergeben sich gegenseitigen Durchschnitt solcher Lösungslinien folgende Be- en.

eigt die Löslichkeit mit der Temperatur, so werden die Lösungs- wie in Fig. 165 a oder b liegen müssen, wo die metastabilen, labilen Teile rt sind. Da- olgt alsbald, ie Umwand- r einen Form andere immer lgt, dass die erer Tempera- tehende unter aufnahme sich Es ist dies sdehnung des chenden, für

Fig. 165.

pe Umwandlungen geltenden Satzes; er ist demnach auch für solche dlungen gültig, die unter Teilnahme der flüssigen Phase erfolgen. Umwandlungen können in der Aufnahme von Stoffen aus der Lö-

---

nperatur bewegliches Gleichgewicht geregelt, und dies gestattet durch die e eines mit steigender Temperatur sich mehr und mehr zersetzenden die abnehmende Löslichkeit gewisser Salze zu erklären."

es ist, wie man sieht, genau der Standpunkt von Löwel, und ist weit von enntnis entfernt, dass bezüglich der Sättigung nur das massgebend ist, was der Lösung vorhanden ist, und nicht das, was in ihr angenommen werden Ich muss daher meinen Anspruch aufrecht erhalten, zuerst diesen allge- Satz ausgesprochen zu haben, so weit man ihn nicht als eine damals noch läufige Konsequenz der Gibbsschen Phasenlehre in Anspruch nehmen will. uch meine Abhandlung vom Jahre 1880 im Journ. f. pr. Ch. **22**, 251. 1880, entscheidende Bedeutung der festen Phase für das Gleichgewicht in dem r Auflösung der verschiedenen Formen des Calciumoxalats experimentell iesen wurde.

sung bestehen, oder in der Abgabe von Stoffen an die Lösung; es kann sich mit anderen Worten die feste Phase in ihrer Zusammensetzung der Lösung nähern, oder von ihr entfernen; der Satz gilt für beide Arten der Umwandlung, und welche von beiden eintreten wird, ist nur vom Zeichen der Umwandlungswärme abhängig.

Ob die zweite Lösungslinie, die an die erste mit steigender Temperatur ansetzt, auf- oder absteigend (b) ist, hängt von der Lage der ersten Linie und dem Winkel zwischen beiden ab; letzterer ist wieder durch den Betrag der Umwandlungswärme nach der mehrfach benutzten Formel bestimmt. Die zweite Linie wird absteigen, wenn die letzte Lösungswärme der neuen Form negativ ist, d. h. einer Wärmeabgabe entspricht.

Ist bereits die erste Linie absteigend, so muss die zweite es noch mehr sein, da sie wie in Fig. 165 c liegen muss. Es müssen daher mit steigender Temperatur die Lösungslinien immer im Sinne des Uhrzeigers gegeneinander gedreht erscheinen, und bei absteigender Temperatur umgekehrt.

178. **Der andere Fall.** Wir wenden uns nun zu dem Falle, wo die Zusammensetzung der Lösung zwischen denen der Bestandteile liegt. Da alsdann notwendig die Lösung in Bezug auf einen der Bestandteile konzentrierter ist, als die Verbindung, so kann ein solcher Fall nur dort eintreten, wo solche Lösungen vorkommen. Die allgemeinen Bedingungen hierfür sind bereits (S. 813) erörtert worden; solche Lösungen kommen dort zu Stande, wo die betreffenden Verbindungen ohne Abscheidung einer festen Phase schmelzen. In der entstandenen Schmelze lässt sich dann der Gehalt an dem einen wie dem anderen Bestandteil um einen grösseren oder geringeren Betrag vermehren, wodurch bedingt ist, dass nach beiden Seiten zu das fragliche Gleichgewicht möglich ist.

Fig. 166.

Es sei (Fig. 166) km die Lösungslinie einer derartigen homogen schmelzenden Verbindung (vergl. Fig. 146, S. 815) und ak die Lösungslinie des Bestandteils A oder einer an A reicheren Verbindung, welche die erste bei k schneidet, dann ist durch die
nate x_m von m die Zusammensetzung der erstgenannten Verbind
gegeben, und es ist aus der Figur unmittelbar ersichtlich, das
sammensetzung der Lösung in dem ganzen Arme mk zwisch

x_1 (bezw. $x = 1$) liegen muss. Dieses gilt in gleicher Weise, ob der Schnittpunkt k oberhalb m liegt, oder unterhalb m. Denn die auf letzterem Zweige möglichen Schnittpunkte gehören zu festen Phasen, die entweder aus B bestehen oder mehr B enthalten, als die in m schmelzende Verbindung, so dass auch hier die Zusammensetzung der Lösung beim Durchschnitt zwischen der der anwesenden festen Phasen liegt.

Der Punkt k hat im übrigen ganz die Eigenschaften eines eutektischen Punktes, so dass auf S. 842 ff. verwiesen werden kann.

Es ist noch zu betonen, dass diese Art des Durchschnittes zwar nur an einer Lösungslinie des besprochenen Typus auftreten kann, dass aber ihr Auftreten nicht notwendig ist. Denn es kann auch eine Art des Durchschnittes stattfinden, wie sie im vorigen Abschnitt geschildert worden ist. Es tritt dann ein Verhältnis auf, wie es in Fig. 167 dargestellt ist. Die Bedingung hierfür ist, dass die Zusammensetzung der Lösung ausserhalb der der beiden festen Phasen liegt. Es muss also der feste Stoff, zu welchem die Lösungslinie ak gehört, eine Zusammensetzung haben, welche zwischen denen der Punkte k und m liegt. Der alsdann auftretende vierfache Punkt ist in keiner Weise von dem S. 854 beschriebenen verschieden.

Fig. 167.

179. **Zwei hylotrope feste Phasen.** Während bisher angenommen worden war, dass beide feste Phasen verschiedene Zusammensetzung haben, betrachten wir nunmehr den Fall, dass sie gleiche Zusammensetzung haben und hylotrop sind.

Halten wir hierbei die allgemein gemachte Voraussetzung fest, dass die festen Formen nichts vom Lösungsmittel aufnehmen, so werden wir zunächst schliessen müssen, dass der Umwandlungspunkt selbst nicht durch die Gegenwart des Lösungsmittels beeinflusst werden kann, da ja nach der Voraussetzung die beiden festen Formen durch die Gegenwart des Lösungsmittels ihre Beschaffenheit nicht ändern. Der einzige Einfluss, welcher zu erwarten ist, besteht in einer Beschleunigung der gegenseitigen Umwandlung ausserhalb der Umwandlungstemperatur, die sich aus der alsbald zu erörternden verschiedenen Löslichkeit der beiden Formen ergiebt.

Von diesen Beziehungen hat Reicher (S. 425) Gebrauch gemacht, als er den Umwandlungspunkt zwischen monoklinem und rhombischem

Schwefel zu bestimmen unternahm. Doch ist immerhin festzuhalten, dass die Unveränderlichkeit des Umwandlungspunktes durch das Lösungsmittel nur dann vorhanden ist, wenn thatsächlich keine der beiden Formen etwas vom Lösungsmittel aufnimmt. Diese Voraussetzung ist in aller Strenge sicherlich falsch, denn man wird gegenseitige Löslichkeit, wenn auch oft in sehr geringem Betrage, zwischen allen Stoffen anzunehmen haben, und der feste Zustand beeinflusst nur den Betrag, nicht aber das Vorhandensein der Löslichkeit. Zwar kann dieser Betrag unterhalb der Messbarkeit liegen, und ein experimentell richtiger Wert erhalten werden; nur hat man von vornherein keine Sicherheit hierüber, und die auf solchem Wege erhaltenen Werte müssen unter allen Umständen mit Vorsicht aufgenommen werden[1]).

Kein Einfluss auf den Umwandlungspunkt würde eintreten, wenn zwar die beiden festen Formen das Lösungsmittel aufnähmen, aber beide in gleichem Betrage. Doch ist das Eintreffen eines solchen Verhältnisses im allgemeinen nicht als wahrscheinlich anzusehen.

Im Umwandlungspunkte selbst müssen beide Formen in allen Lösungsmitteln die gleiche Löslichkeit haben, da sonst ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich wäre[2]); ausserhalb des Umwandlungspunktes muss dagegen die Löslichkeit verschieden sein, und zwar muss die beständigere Form immer die kleinere Löslichkeit besitzen. Dies ergiebt sich aus der Betrachtung, dass die Umwandlung aus der unbeständigeren Form in die beständige mit einer Arbeitsleistung des Gebildes nach aussen verbunden sein muss, da sie von selbst erfolgen kann; es muss daher der osmotische Druck der entsprechenden gesättigten Lösung bei einem solchen Übergange abnehmen und kann nicht zunehmen.

Man gelangt zu dem gleichen Schlusse auf Grund des Henryschen Gesetzes. Es ist allgemein bewiesen worden (S. 440), dass der Dampfdruck der unbeständigeren Form grösser sein muss, als der der beständigeren. Denkt man sich das Lösungsmittel in Berührung mit dem Dampfe, aber nicht in Berührung mit dem festen Stoffe, so wird der Dampf vom Lösungsmittel so lange aufgenommen werden, bis dem Henryschen Gesetz gemäss Sättigung der Lösung mit dem Dampfe eingetreten ist. Dem dichteren Dampfe der unbeständigen Form entspricht dann auch eine konzentriertere gesättigte Lösung. Das das, was auf

---

[1]) Gewisse Beobachtungen an den beiden Formen des Chlorkohlenstoffs, die ich noch nicht eingehender verfolgt habe, lassen mich schliessen, dass sehr bedeutende Einflüsse dieser Art vorkommen können.

[2]) Dieser Satz ist, soweit mir bekannt, zuerst von mir (erste Auflage dieses *Buches*, 2, 739. 1886) ausgesprochen worden.

eine Weise im Gleichgewicht ist, auf alle Weise im Gleichgewicht sein muss, so sind die auf solche Weise zu erhaltenden gesättigten Lösungen denen gleich, die bei unmittelbarer Sättigung des Lösungsmittels mit dem festen Stoffe entstehen würden.

Daraus folgt zunächst, dass die Lösungslinie eines solchen festen Stoffes, der eine hylotrope Umwandlung erleiden kann, beim Umwandlungspunkte einen Knick haben muss, der so liegt, dass weiterhin die Lösungslinie weniger steil ansteigt.

Experimentell ist ein solcher Knick noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Zwar liegt von Schwarz[1]) ein Versuch vor, die Erscheinung bei der Lösungslinie des tetramorphen Ammoniumnitrats nachzuweisen, doch sind die Ergebnisse bei der grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit des Salzes zweifelhaft und wenig deutlich.

Mit der Verschiedenheit in der Löslichkeit der hylotropen Formen hängt der beschleunigende Einfluss zusammen, welchen Lösungsmittel aller Art auf die Umwandlung der unbeständigeren Form in die beständige ausüben. Solche Beschleunigungen sind seit langer Zeit bekannt und werden häufig benutzt. Da im allgemeinen bei Reaktionen aller Art die unbeständigeren Formen zuerst entstehen, so ist die Vorschrift in der analytischen Chemie, die erzeugten Niederschläge nicht sofort zu filtrieren, sondern unter der Lösung einige Zeit, meist in der Wärme, stehen zu lassen, nichts als eine praktische Anwendung dieser Regel. Denn die erst entstandenen, unbeständigeren und daher löslicheren Formen der Niederschläge wandeln sich unter der Flüssigkeit, in der sie etwas löslich sind, von selbst in die beständigeren, weniger löslichen Formen um. Diese Umwandlung setzt, um zu beginnen, einen Keim voraus, und in allen Fällen, wo man die verschiedenen Formen mit dem Auge unterscheiden kann, sieht man auch die charakteristische Keimwirkung, nämlich das Fortschreiten der Umwandlung von bestimmten Punkten aus. Die Umwandlung erfolgt, wenn der Keim vorhanden ist, derart, dass die Lösung, welche dem Keim aus der beständigeren Form gegenüber übersättigt ist, diesen zum Wachsen bringt, und dadurch eine geringere Konzentration annimmt. Dadurch wirkt sie aber lösend auf die unbeständigere Form, sättigt sich in Bezug auf diese und übersättigt sich in Bezug auf die beständige Form. Diese muss sich daher vermehren, während die unbeständige sich vermindert, bis schliesslich der Übergang aus der unbeständigen Form in die beständige vollständig ist.

---

[1]) Göttinger Preisschrift 1892. Vergl. S. 423.

Am ehesten sind diese Vorgänge wahrscheinlich bei der Herstell
des künstlichen Zinnobers bekannt geworden. Diese erfolgt, indem
schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber mit einer Lösung eines Al
sulfids übergiesst. In dieser ist Schwefelquecksilber löslich, und
die schwarze Form mehr, als die krystallinische rote (wenn auch
keine Messungen hierüber vorliegen). Man sieht dann nach ei
Zeit in der schwarzen Masse rote Punkte auftreten und sich
grössern, bis alles rot geworden ist. Während das schwarze Schw
quecksilber für sich in messbarer Zeit diese Umwandlung nicht er
erfolgt sie unter der lösenden Flüssigkeit verhältnismässig schnell,
zwar um so schneller, je höher die Temperatur und je konzentr
die umwandelnde Lösung ist, d. h. je grösser der absolute Betra
Unterschiedes der Löslichkeiten ist.

180. **Theoretische Betrachtungen.** Schliesslich entsteht die
nach den Zahlenwerten dieser Unterschiede bei verschiedenen Lös
mitteln. Wendet man die eben durchgeführte Betrachtung mit
des Henryschen Gesetzes auf diese Frage an, so ergiebt sich eine
einfache Beziehung. Hat der Dampf aus den beiden hylotropen Fo
die Drucke p_1 und p_2, so müssen auch die Konzentrationen c_1 u
der mit diesem Dampfe gesättigten Lösungen in demselben Verhä
stehen, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels, d. h. es
allgemein $c_1/c_2 = p_1/p_2$ sein. Die Gültigkeit dieser Beziehung, das
Verhältnis der Löslichkeiten zweier hylotroper Formen von der
des Lösungsmittels unabhängig sein muss, gilt in demselben Umf
wie das Henrysche Gesetz, ist insbesondere also davon abhängig,
das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in den verglichenen Lös
mitteln dasselbe ist. Die Abweichungen, welche anderenfalls eintr
lassen sich übrigens leicht angeben[1]).

Man kann den gleichen Satz aus dem Postulat ableiten, das
bei der Umwandlung der einen Form in die andere stattfind
Arbeitsleistung unabhängig vom Wege sein muss.

Ist c_s die Konzentration der Lösung der stabilen, c_i die der
stabilen Form bei der Temperatur T, so ergiebt die Überführung
einem Mol des gelösten Stoffes aus der konzentrierteren Lösung i
verdünntere die Arbeit $RT \ln c_i/c_s$. Diese ist identisch mit der bei
Umwandlung der instabilen Form in die stabile zu gewinnenden A
d. h. unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Bezeichnet

---

[1]) Dieses Gesetz ist unabhängig und gleichzeitig von van't Hoff und mi
funden worden. Vergl. Zeitschr. f. phys. Chemie **29**, 170. 1899 und van't
Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie **2**, 129. 1899.

die Konzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln mit c′, c″, c‴ u. s. w., so folgt:

$$RT \ln c_1'/c_s' = RT \ln c_1''/c_s'' = RT \ln c_1'''/c_s''' = \cdots$$

oder

$$\frac{c_1'}{c_s'} = \frac{c_1''}{c_s''} = \frac{c_1'''}{c_s'''} = \cdots,$$

d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der Lösungen, welche mit beiden Formen im Gleichgewicht stehen, ist unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Die Voraussetzungen bei dieser Ableitung sind, dass erstens der gelöste Stoff in den verschiedenen Lösungsmitteln gleiches Molekulargewicht hat. Andernfalls treten die Molekularkoëffizienten vor den Ausdruck RT, und statt der Konzentrationen selbst selbst stehen deren auf die Potenz des Molekularkoëffizienten (wobei am einfachsten der kleinste als Einheit dient) erhobenen Werte in konstantem Verhältnis.

Zweitens sind die Gasgesetze für die Lösungen als gültig angenommen worden, und diese müssen daher genügend verdünnt sein. Da man aber in jedem Falle ein Lösungsmittel wird finden können, welches den Stoff spärlich löst, so wird man eine einwurfsfreie Messung des Verhältnisses c_1/c_s immer machen können. Diese ergiebt dann auch für mit anderen Lösungsmitteln erhaltene konzentrierte Lösungen ein Mittel, wenigstens das Verhältnis der wirksamen Mengen (S. 359) des gelösten Stoffes in seinen beiden gesättigten Lösungen zu messen.

Was schliesslich die zahlenmässige Bestimmung des Verhältnisses anlangt, so kann man unmittelbar die Betrachtungen anwenden, welche für den Winkel der Dampfdrucklinien zweier hylotroper Formen gelten, (S. 438). Man sieht aus der entsprechenden Formel $\frac{d \ln (p/p')}{dT} = \frac{U}{RT^2}$, dass der Logarithmus des Verhältnisses der Umwandlungswärme U und der Entfernung dT vom Gleichgewichtspunkte proportional ist.

Diese Betrachtungen gelten naturgemäss nur für den Fall wirklich hylotroper Stoffe und sind auf isomere Stoffe nicht einfach anzuwenden. Doch ist es von Interesse, dass eine ähnliche Beziehung auch für gewöhnliche Isomere ausgesprochen worden ist[1]). Carnelley und Thomson haben die beiden Sätze über die Löslichkeit von Isomeren aufgestellt, dass die Verbindung mit dem tieferen Schmelzpunkt die grössere Löslichkeit hat, und dass das Verhältnis der Löslichkeiten unabhängig vom Lösungsmittel ist[2]). Dass auch der erste Satz für hylotrope Formen

[1]) Vgl. van't Hoff, Vorlesungen 2, 130.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1888, 728.

55*

gilt, ergiebt sich aus der Überlegung, dass die instabile Form
dem grösseren Dampfdruck immer den niedrigeren Schmelzpunkt ha
muss (S. 437).

Indessen hat eine spätere Untersuchung von Walker und Woo
den drei Oxybenzoësäuren ergeben[1]), dass eine solche Beziehung je
falls nicht allgemein zutrifft. Da die Voraussetzung ihrer Ablei
die Hylotropie ist, so wird man schliessen, dass sie in den Fälle
treffen wird, wo eine gegenseitige Umwandlung der Isomeren in
ander möglich ist. Da nun wieder diese gegenseitige Umwandlun
weitesten Umfange abgestuft ist, indem gewisse Umwandlungen
schnell erfolgen, andere, wenn sie auch möglich sind, doch nur mit
geringer Geschwindigkeit stattfinden, so ist es eine Frage von bede
dem wissenschaftlichen Interesse, zu ermitteln, welcher Grad der
tropie für das Bestehen der Beziehung erforderlich ist. Theor
sollte schon der geringste Grad derselben hierfür genügen. Mögl
weise ist daher das Bestehen der Beziehung ein gutes Reagen
thatsächliche Hylotropie, auch wo solche nicht unmittelbar beob
worden ist.

181. **Zwei flüssige Phasen und eine feste neben Dampf.** D
S. 699 ausgesprochenen Regel gemäss der Fall dreier flüssiger P
neben Dampf bei Gleichgewichten zweiter Ordnung noch nicht zu
obachtung gelangt ist, so haben wir in dem in der Überschri
zeichneten Falle den letzten, der hier zu betrachten ist. Die Er
nungen, die unter ihn zu rechnen sind, treten ein, wenn ein feste
unter seiner Lösung bei einer bestimmten Temperatur schmilz
eine von der Lösung verschiedene Flüssigkeit bildet.

Schon Gay-Lussac hat sich mit diesem Falle beschäftigt, u
seinem Erstaunen gefunden, dass bei dieser Temperatur der feste
und seine Schmelze gleiche Löslichkeit haben und dass der V
des Schmelzens anscheinend keinen Einfluss auf die Lösungslinie
Dass ein solcher indessen doch vorhanden ist, und die Löslichke
festen und der flüssigen Form ausser in einem Punkte voneinand
schieden sind, ist zuerst von Walker[3]) gezeigt worden. Dieser w
die Analogie zwischen Lösung und Verdampfung auf den Fall a
zeigte, dass ebenso, wie im Schmelzpunkte sich die beiden Dampf
linien der festen und flüssigen Form schneiden, bei allen anderen
peraturen aber verschieden sind, so auch die beiden Löslichkeit

[1]) Journ. Chem. Soc. 1898, 618.

[2]) Ann. Chim. Phys. 70, 123. 1839.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 192. 1890.

in diesem Schmelzpunkte übereinstimmen, sonst aber verschieden sind. Und zwar liegt diese Verschiedenheit in demselben Sinne, wie im ersten Falle, indem die Lösungslinie der flüssigen Form mehr nach rechts geneigt ist, als die der festen.

Die Analogie lässt sich noch weiter führen, indem man die Abhängigkeit des Winkels, unter welchem sich beide Linien schneiden, von der Schmelzwärme in beiden Fällen durch die gleiche Formel ausdrücken kann. Im vorliegenden Falle ist hierfür ausser der Anwendung der Lösungsgesetze allerdings noch die Annahme erforderlich, dass die Schmelzwärme des festen Stoffes unter der Lösung dieselbe ist, wie ohne deren Gegenwart. Dies ist nicht genau zutreffend, da die flüssige Phase in diesem Falle nicht die gleiche Zusammensetzung haben wird wie die feste, sondern im allgemeinen etwas vom Lösungsmittel aufnehmen wird. Um den Betrag der Lösungswärme des Lösungsmittels in der flüssigen Phase in dem geschmolzenen Stoffe ist also die gewöhnliche Schmelzwärme zu verbessern. Da die Schmelzwärme immer positiv ist, während die Lösungswärme beide Zeichen haben kann, indem das Lösungsmittel von der Schmelze unter Wärmeaufnahme oder -entwickelung angenommen wird, so kann der beobachtete Winkel zwischen den beiden Lösungslinien sowohl kleiner wie grösser sein, als der unter der vereinfachten Voraussetzung berechnete. Es lässt sich somit einerseits die Schmelzwärme aus dem Winkel berechnen, den beide Lösungslinien miteinander bilden, andererseits der Winkel aus der Schmelzwärme. Walker hat (a. a. O.) die erste Rechnung folgendermassen geführt.

Die Lösungslinie hat die Formel $d \ln c / dT = L / RT^2$ oder unter der Voraussetzung integriert, dass L unabhängig von der Temperatur ist, $\ln c = -\frac{L}{RT} + C$. Für den Schmelzpunkt T_0 soll die Konzentration c_0 sein; dadurch eliminiert sich die Integrationskonstante, und es folgt:

$$T \ln c - T_0 \ln c_0 = -\frac{L}{R}.$$

Diese Beziehung gelte für die feste Form; für die flüssige gilt eine ähnliche Gleichung:

$$T \ln c' - T_0 \ln c_0' = -\frac{L'}{R}.$$

Zieht man die untere Gleichung von der oberen ab und beachtet, dass beim Schmelzpunkt T_0 auch $c_0 = c_0'$ ist, so folgt:

$$T \ln c - T \ln c' = -\frac{L - L'}{R} = -\frac{S}{R},$$

wo $S = L - L'$ die molekulare Schmelzwärme ist. Misst man S in rationellen Kalorien, so ist $R = 0{\cdot}0198$ und es folgt für den Schmelzpunkt T_0:

$$S = 0{\cdot}0198\, T_0 (\ln c' - \ln c).$$

Trägt man die Werte von $0{\cdot}0198\, T \ln c$ und $0{\cdot}0198\, T \ln c'$ als Ordinaten gegen T als Abscissen auf, so erhält man zwei nahezu gerade Linien, die sich im Schmelzpunkte schneiden, und deren Winkeltangente unmitelbar die Schmelzwärme ergiebt.

Auf diese Weise fand Walker für p-Toluidin in Wasser $S = 47{\cdot}6$ K, während der unmittelbar beobachtete Wert 42·1 K beträgt. Ob der Unterschied von 12% der oben erwähnten Vernachlässigung zuzuschreiben ist, lässt sich aus Mangel an den erforderlichen Daten nicht feststellen.

Da für die Rechnung die Lösungsgesetze zur Anwendung kamen, so muss die molekulare Schmelzwärme auf das Molekulargewicht bezogen werden, welches dem gelösten Stoffe in dem angewendeten Lösungsmittel wirklich zukommt. Man kann daher bei bekannter Schmelzwärme eine Molekulargewichtsbestimmung auf die Messung des fraglichen Winkels gründen. Auf diese Weise ergab sich in einem besonderen Falle, Wasser in Äther, dass dem gelösten Stoff Wasser das doppelte Molekulargewicht H_4O_2 zugeschrieben werden muss. Dies Ergebnis stimmt sehr gut damit überein, dass Wasser in indifferenten Lösungsmitteln gelöst, eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Doppelmolekeln zeigt, wie es denn im reinen Zustande noch stärker polymerisiert erscheint[1]).

Fig. 168.

[1]) Zwischen diesem Ergebnis und dem S. 596 erwähnten, auf Siedepunktsmessungen beruhenden, besteht ein Gegensatz, indem dort die Polymerisation des Wassers in Äther bei dessen Siedetemperatur um die Hälfte geringer gefunden wurde. Die Beschaffenheit der beiderseitigen Messungen lässt keine Entscheidung darüber zu, ob dieser Unterschied reell ist, und auf einem grossen Temperaturkoëffizienten der Dissociation der Molekeln H_4O_2 in Ätherlösung beruht, oder ob auf der einen oder anderen Seite Fehler der benutzten Messungen an dem Unterschiede die Schuld tragen.

. **Die vollständige Lösungslinie.** Der Durchschnitt zweier Lö-
en, von denen sich die eine auf das Gleichgewicht fest-flüssig,
re auf das Gleichgewicht flüssig-flüssig neben Dampf bezieht,
it als ein Schmelzen eines festen Stoffes unter seiner gesättig-
ng in die Erscheinung. Will man sich von dem vollständigen
des Vorganges Rechenschaft geben, so hat man demnach zwei
inien der genannten Art miteinander zum Schnitt zu bringen.
um zunächst die einfachsten Annahmen zu machen, ff die
inie fest-flüssig, ll die Linie flüssig-flüssig (vergl. S. 688 ff.) in
dinaten Molenbruch-Temperatur, so würde Fig. 168 einen Durch-
er beiden typischen Linien darstellen. Indessen kann man bald
dass eine solche Verbindung der beiden Linien nicht möglich
beiden gegenseitigen Durchschnittspunkte a und b sind vier-
nkte, und zwar solche, in denen die gleichen Phasen neben-
im Gleichgewicht sind. Daher sind sie nonvariant und müssen
derem die gleiche Temperatur haben. Dies ist aber nach der
g nicht der Fall und kann
it der Fall sein, wenn die Lö-
der festen Phase die ange-
einfache Gestalt hat. Die
g der gleichen Temperatur für
n Durchschnittspunkte ergiebt
die Notwendigkeit, dass beide
nittspunkte auf derselben Ordi-
en, und damit ist die weitere
gkeit gegeben, dass die Lö-
der festen Phase eine S-för-
mmung haben muss, und die
inien, wie in Fig. 169 angedeutet, miteinander zum Durch-
ommen[1]).

Fig. 169.

ist bereits früher (S. 796) dargelegt worden, dass eine solche
nie zu Unmöglichkeiten führt und somit physisch durch eine
cheinung abgelöst werden muss, gerade wie die unmögliche
inie Flüssigkeit-Dampf durch die unstetige der heterogenen
abgelöst wird. Diese neue Erscheinung ist eben das Schmelzen
s unter der Lösung oder das Auftreten einer neuen flüssigen
Hierdurch wird die unmögliche S-Linie durch eine Gerade er-
che die heterogenen Zustände ausdrückt.

---

[1]) rgl. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 469. 1898.

Demnach ist die Fig. 169 folgendermassen zu deuten. Gehen w
von dem reinen festen Stoffe A aus, dessen Schmelzpunkt bei f lie
und setzen den Stoff B dazu, so wird die Linie fabf die Gleichgewich
zwischen festem A und der Lösung, welche steigende Mengen d
zweiten Stoffes B enthält, darstellen. Dagegen sind ll die Gleichg
wichte zwischen zwei Flüssigkeiten, von denen die eine vorwiegend
neben B, die andere vorwiegend B neben weniger A enthält.

Verfolgt man die Linie von f aus, so nimmt der Gehalt der Lösu
an B zu, und die Temperatur ab. Bei a erscheint als neue Phase
zweite Flüssigkeit mit vorwiegendem B und wir haben einen vierfach
Punkt mit festem A, den beiden Flüssigkeiten und Dampf.

Vermehrt man nun B, während alle vier Phasen bestehen bleib
so kann sich weder die Temperatur, noch die Zusammensetzung
Phasen ändern. Die Folge der Vermehrung ist nur, dass die neu a
getretene Flüssigkeit ihre Menge vergrössert, während die erste Lösu
in gleichem Masse verschwindet. Dadurch ändert sich das Verhält
der beiden Flüssigkeiten und damit auch das der Molenbrüche in
beiden flüssigen Phasen zusammen, und dieser Vorgang wird durch
Gerade ab dargestellt.

Bei b verschwindet die erste flüssige Phase und es bleibt nur
zweite neben dem festen Stoffe A übrig. Die Linie bf′ ist wieder e
Lösungslinie dieses festen Stoffes, aber in einer Lösung, die vorwieg
aus dem Stoffe B besteht. Über den weiteren Verlauf der Linie w
später das Erforderliche bemerkt werden.

An Stelle der nonvarianten Geraden ab kann man auch die Li
akb einhalten. Zu diesem Zwecke lässt man die feste Phase, de
Gegenwart längs der Geraden vorausgesetzt war, verschwinden. D
ist akb eine gewöhnliche Lösungslinie zweier teilweise mischba
Flüssigkeiten mit einem kritischen Punkte k.

Überlegt man, dass im allgemeinen jede Lösungslinie derarti
Flüssigkeiten bei fortgeführter Temperaturerniedrigung schliess
zur Ausscheidung der festen Form des vorwiegenden Stoffes füh
muss, so sieht man ein, dass der eben behandelte Fall der allgem
ist, und dass die früher (S. 666ff.) betrachteten Lösungslinien zw
Flüssigkeiten an einer Seite wie beschrieben durch eine Lösungslinie
festen Phase beendet werden müssen.

Um nun auch eine Anschauung für den Verlauf des anderen En
dieser Lösungslinie zu gewinnen, überlegen wir, dass von festem B
dessen Schmelzpunkt bei g liege, sich durch Zusatz von A jeden
wieder eine nach niedrigeren Temperaturen abfallende Linie gg′ bil

wird. Diese Linie muss mit bf' zum Durchschnitt kommen, da sie innerhalb der Werte des Molenbruchs liegt, wo die beiden Stoffe nur eine homogene Lösung und nicht deren zwei bilden können. Der Durchschnittspunkt r enthält nebeneinander die Phasen festes A, Lösung, festes B und Dampf; er ist also nichts als der eutektische Punkt der beiden festen Stoffe A und B.

Stellt man demnach die stabilen Teile der univarianten Gebilde zusammen, so erhält man die vollständige Lösungslinie Fig. 170, in welcher die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie in Fig. 169. Was die gegenseitige Lage der verschiedenen Durchschnittspunkte anlangt, so müssen a und b auf derselben Ordinate liegen, und r muss mehr nach links liegen, als diese beiden Punkte. Ebenso muss f mehr nach rechts liegen, als a und b, und g mehr nach rechts, als r; dagegen brauchen f und g nicht wie gezeichnet zu liegen, sondern können auch ein umgekehrtes Verhältnis aufweisen.

Da zwischen den beiden Stoffen A und B kein Unterschied gemacht worden ist, so bedingt die Möglichkeit, dass der kryohydratische Punkt r zwischen a und f, statt zwischen b und g liegen kann, keinen neuen Fall.

Über die metastabilen Teile der Gesamtlinie wird später gehandelt werden.

Fig. 170.

Das Verhalten zweier Stoffe, welche im flüssigen Zustande teilweise Mischbarkeit aufweisen, bei konstanter Temperatur und wechselndem Verhältnis der Bestandteile lässt sich aus der Fig. 169 entnehmen, wenn man eine Ordinate verfolgt. Wir wollen die Betrachtung in dem verwickeltsten Falle $\alpha\alpha$ durchführen; die einfacheren Fälle ergeben sich darnach von selbst.

Gehen wir von unten aus, so haben wir zunächst den Stoff A unterhalb seines Schmelzpunktes. Werden zunehmende Mengen B zugesetzt, so bildet sich eine Lösung von der Zusammensetzung α_1 neben festem A; die Menge der Lösung nimmt bei weiterem Zusatz von B zu, bis bei α_1 das feste A verschwindet. Die entstandene Flüssigkeit löst weiteres B, bis die Zusammensetzung α_2 erreicht ist; wird diese überschritten, so scheidet sich die zweite Flüssigkeit von der Zusammensetzung α_3 aus, und die Vermehrung von B bedingt dann nur die Vermehrung der zweiten Lösung auf Kosten der ersten, ohne di-

sammensetzung einer derselben zu ändern. Ist schliesslich die Gesamtzusammensetzung durch a_3 dargestellt, so verschwindet die erste Lösung, und es bleibt nur eine homogene Flüssigkeit übrig, die schliesslich in reines flüssiges B übergeht.

183. **Beispiele.** Bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die teilweise löslichen Flüssigkeiten hat auch Alexejew sich vielfach mit unserem Falle des Schmelzens unter der Lösung beschäftigt; wird doch bei genügend tiefer Temperatur stets ein Festwerden der beteiligten flüssigen Stoffe eintreten, wodurch der hier behandelte Fall gegeben ist. Alexejew hat auch mit solchen Stoffen gearbeitet, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, wie Benzoësäure und Salicylsäure, und hat die

Fig. 171.

verschiedene Löslichkeit, welche sich bei demselben Stoffe neben einer flüssigen oder einer festen Phase zeigt (wobei in einem der beiden Fälle Übersättigung vorliegt) beobachtet. Doch ist er bei der Deutung der Erscheinungen so sehr in die Irre gegangen, dass es nicht zweckmässig wäre, ihm hier zu folgen.

Klarheit über die Beschaffenheit des Falles findet sich zuerst bei B. Roozeboom[1]); doch bietet der von ihm untersuchte Stoff, das Kaliumsalz des Trinitro-Oxyphenylmethylnitramins, Erscheinungen, welche nicht den einfachst möglichen Fall darbieten. Einen solchen hat erst Schreinemakers[2]) bei der Lösung des Bernsteinsäurenitrils $C_2H_4(CN)_2$ in Wasser mitgeteilt.

Die beistehende Fig. 171, welche den Molenbruch als Ordinaten, die Temperatur als Abscissen enthält, lässt in $pae_1que'S$ eine Löslichkeitslinie erkennen, welche vollkommen dem in Fig. 170 gegebenen Schema entspricht.

[1]) Rec. Pays-Bas 8, 257. 1889.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 23, 418. 1897.

In p haben wir den Schmelzpunkt des einen reinen Bestandteils, Wasser; durch Zusatz von Nitril sinkt er, bis bei — 1·2° die eutektische Temperatur erreicht ist, wo die Lösung gleichzeitig mit Eis und mit festem Nitril im Gleichgewicht ist. Lässt man das Eis verschwinden, so schliesst sich die Löslichkeitslinie des Nitrils an, welche bis 18·5° läuft. Dort schmilzt das feste Nitril unter Wasser, und bildet zwei Lösungen, deren Zusammensetzung durch die Punkte e_1 und e' gegeben sind.

Erwärmt man die beiden nicht mischbaren Lösungen, so ändert sich die Zusammensetzung im entgegengesetzten Sinne; die wässerige Schicht wird reicher an Nitril und die Nitrilschicht reicher an Wasser. Die beiden Punkte, die der gleichen Temperatur angehören, kommen sich daher immer näher und im kritischen Lösungspunkte q bei 55° gehen sie stetig ineinander über.

Lässt man aber bei 18·5° durch reichlichen Zusatz von festem Nitril die wässerige Lösung verschwinden, so stellt sich zwischen der aus vorwiegendem Nitril bestehenden flüssigen Schicht und dem festen Nitril die Linie $e's$ her, indem der Gleichgewichtspunkt mit festem Nitril immer höher wird, je weniger Wasser die Flüssigkeit enthält. Beim Gehalt Null an Wasser endlich wird in s der Schmelzpunkt des reinen Nitrils, 54°, erreicht.

Links von der Gesamtkurve haben wir heterogene Gebilde, rechts von ihr homogene Lösungen.

Fügt man bei konstanter Temperatur b zwischen — 1·5° und + 18·5° Nitril zu Wasser, so wird es sich anfangs lösen, bis der Punkt c erreicht ist; ein weiterer Zusatz von Nitril bleibt als feste Phase liegen.

Fügt man dagegen bei einer Temperatur d zwischen 18·5° und 55·5° Nitril zu Wasser, so wird es sich anfangs lösen; bei f_1 wird sich aber eine flüssige Schicht abscheiden. Diese vermehrt sich bei weiterem Zusatz, während die erste Schicht sich vermindert und bei einem Gehalt, der dem Punkte f' entspricht, ist wieder nur eine Schicht vorhanden. Diese löst weiteres Nitril auf, bis der Punkt g erreicht ist; von diesem ab bleibt das zugefügte Nitril fest.

Über 55·5° endlich ist Nitril und Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Man kann in Analogie mit den Verhältnissen bei Flüssigkeiten und Gasen aus dem Punkte d nach g gelangen, ohne dass man jemals zwei nicht mischbare Flüssigkeiten hat, wenn man erst Nitril bis zu einem Punkte unterhalb f_1 zufügt, dann bis über die kritische Temperatur

erwärmt, wodurch man etwa nach h gelangt, dann weiter Nitril bis k zufügt und bei g auf die Anfangstemperatur abkühlt. Man befindet sich dann in der homogenen Lösung, die vorwiegend aus Nitril besteht, während man vorher eine wässerige Lösung hatte, und der Übergang ist vollkommen stetig gewesen.

Ganz ähnlich sind die Beobachtungen, welche V. Rothmund[1]) bei der Lösung von Resorcin in Benzol gemacht hat. Fig. 172 zeigt die beobachteten Verhältnisse, die keiner weiteren Erläuterung bedürfen. Fig. 173 endlich giebt die Beobachtungen von Alexejew[2]) an wässerigen Lösungen von Benzoësäure wieder. Bei beiden fehlt der eutektische Punkt und die zweite Linie fest-flüssig, so dass sie nicht vollständig sind.

184. Übersättigungserscheinungen. Entsprechend den wiederholt berichteten Regeln lassen sich Lösungen in Bezug auf feste Stoffe meist mehr oder weniger leicht übersättigen,

Fig. 172.

Fig. 173.

dagegen nicht in Bezug auf Flüssigkeiten. Demgemäss wird man in der Fig. 169 eine Verlängerung der Linien fa und rb über a, bezw. b hinaus nicht zu erwarten haben; dagegen werden sich alle anderen Linien über ihre Durchschnittspunkte verlängern lassen.

Was die Verlängerung über den eutektischen Punkt r hinaus anlangt, so ist hierüber das erforderliche bereits gesagt worden; sie ist beiderseitig möglich. Im Punkte b kann sich die Linie ll' über b hinaus fortsetzen, d. h. es kann Lösungen geben, die in Bezug auf die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 485. 1898.
[2]) Wied. Ann. **28**, 332. 1886.

zweite flüssige Phase gesättigt und die feste übersättigt sind; hierfür sind zahlreiche Beispiele bekannt.

Derartige Fälle sind wohl zuerst von Alexejew festgestellt worden wenn er sie auch falsch gedeutet hat. Er beobachtete, dass heiss bereitete Lösungen von Benzoësäure und m-Nitrobenzoësäure in Wasser beim Abkühlen flüssige Säure ausschieden, und dabei weit grössere Konzentrationen aufwiesen, als die bei gleicher Temperatur bezüglich fester Säure gesättigten Lösungen. Durch seine Auffassung solcher Lösungen als isomer, insofern als die einen feste, die anderen flüssige Säure gelöst enthalten sollten[1]), verschloss er sich den Weg zum richtigen Verständnis.

Für die richtige Auffassung war die oben erwähnte Arbeit von Walker[2]) von Belang, in welcher der Nachweis erbracht wurde, dass die Löslichkeitslinien eines und desselben Stoffes sich beim Schmelzpunkt unter der Lösung unter einem bestimmten Winkel schneiden. Die beiden Kurven liegen genau so, wie die Dampfdrucklinien eines Stoffes im festen und flüssigen Zustande, und deshalb muss die Konzentration gegenüber der überkalteten Flüssigkeit immer grösser sein, als gegenüber der festen Form des Stoffes.

Ebenso lassen sich den Arbeiten von B. Roozeboom (vergl. S. 870) Anhaltspunkte für ein solches Verhalten entnehmen.

Einen anschaulichen Versuch für den vorliegenden Fall hat dann L. Bruner[3]) beschrieben. Während eine frühere Versuchsreihe mit Natriumthiosulfat in wässerigem Alkohol[4]) nicht einwandsfrei ist, fand er in der Hydrozimmtsäure ein bequemes und unzweifelhaftes Material. Dieser Stoff schmilzt rein bei 47°, unter Wasser bei 38°. Die in der Hitze hergestellte Lösung scheidet nur flüssige wasserhaltige Säure ab, und krystallisiert auch bei längerem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Filtriert man die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ab, so scheidet sie nach dem Einsäen des festen Stoffes ziemlich reichlich Krystalle ab. Die Löslichkeit der beiden Formen verhält sich nach titrimetrischen Messungen bei 19° wie 1:1·37.

185. **Ein besonderer Fall.** Durch den Umstand, dass im allgemeinen die metastabile Phase früher zur Ausscheidung kommt, als die

---

[1]) Die mit fester Säure ohne Erhitzen über die Versuchstemperatur bereiteten Lösungen gestatteten meist keine Übersättigung, weil sie noch keine Keime der festen Säure enthielten, während in den erhitzt gewesenen diese zerstört worden waren.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 193. 1890.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **23**, 542. 1897.

[4]) Comptes rendus **120**, 26. 1896.

stabile, ergiebt sich die Möglichkeit, einen Fall zu beobachten, welcher durch Fig. 174 zur Darstellung gebracht ist. Betrachtet man nämlich, wie angegeben, die Fig. 170 als den Durchschnitt zweier selbständiger Liniengebilde, von denen sich das eine auf das Gleichgewicht der festen Phasen mit der Lösung, das andere auf das zweier teilweise mischbarer Flüssigkeiten bezieht, so kann man sich den Fall vorstellen, dass diese beiden Gebilde überhaupt nicht zum Schnitt kommen, was dann die Fig. 174 ergeben würde. Wie unmittelbar ersichtlich, stellt die ganze Flüssigkeitslinie fl Zustände dar, welche in Bezug auf eine der festen Phasen übersättigt sind und welche daher vollständig im metastabilen oder labilen Gebiete liegen.

Solche Verhältnisse sind in der That von Alexejew an der Salicylsäure beobachtet, wenn auch nicht richtig gedeutet worden. Alexejew fand, dass Salicylsäurelösungen, die nach der Bereitung noch weiter er-

Fig. 174.

Fig. 175.

hitzt worden waren, beim Erkalten flüssige Säure abschieden. Salicylsäure hat dabei nicht die Eigenschaft, unter Wasser zu schmelzen, sondern man erhält beim Erhitzen beliebiger Mengen Salicylsäure und Wasser bei einer bestimmten Temperatur eine einheitliche Lösung; sie hat also mit Wasser die mit „fest“ bezeichnete Lösungslinie, wobei bei niederen Temperaturen die Löslichkeit gering ist, während sie bei 100° sehr schnell zunimmt.

Alle Ausscheidungspunkte flüssiger Säure liegen unterhalb der Temperaturen, bei welchen die Lösung in Bezug auf feste Säure gesättigt ist; die Lösungslinie der flüssigen Säure verläuft also ganz unterhalb der der festen, wie Fig. 175 zeigt.

Während diese Deutung für die Versuche von Alexejew erst später gegeben worden ist[1]), fand Roozeboom[2]) bei der Suche nach einem Fall,

[1]) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 492. 1898.

[2]) Rec. Pays-Bas 8, 257. 1889.

welcher der Fig. 169, S. 867 entspricht, an dem Kaliumsalz des Trinitrophenylmethylnitramins einen Stoff mit flüssiger Phase, die nirgend mit der Lösungslinie der festen Phase zum Schnitt kommt. Fig. 175 giebt nach den Beobachtungen von Roozeboom den Verlauf der beiden Löslichkeiten wieder; „fest“ bezieht sich auf den festen Stoff, „fl“ auf die beiden flüssigen Phasen.

Auch in diesem Falle macht Roozeboom die Bemerkung, dass Übersättigungen bezüglich der flüssigen Phase nie aufgetreten seien, während solche bezüglich der festen sich überaus leicht erhalten lassen.

Sehr bemerkenswert ist die Gestalt der Lösungslinie der festen Phase in den zuletzt betrachteten Fällen, wo die beiden Lösungslinien nicht zum Schnitt kommen. Auf Grund der Analogie zwischen dem dampfförmigen und dem gelösten Zustande war für den Fall des Schneidens eine S-förmige Gestalt der ersten Linie abgeleitet worden, die nicht vollständig zur Beobachtung gelangen kann, da sie in ihrem mittleren Teile einen unmöglichen Verlauf enthält, nämlich einen solchen, wo der osmotische Druck mit steigender Konzentration abnehmen müsste. Wegen der bisher nicht überwundenen Schwierigkeit, Übersättigung in Bezug auf eine flüssige Phase in Lösungen zu erhalten, sind auch die „möglichen“ Teile der Lösungslinie der festen Phase nicht über den Durchschnitt mit der Lösungslinie flüssig-flüssig hinaus zur Beobachtung gelangt. Die Annahme einer S-förmigen Krümmung dieses Teils schwebt also einstweilen in der Luft.

Denkt man sich nun in einem derartigen Gebilde die Dampfphase fort, so entsteht eine Freiheit mehr, und man kann durch Veränderung des Druckes die gegenseitige Lage der beiden Linien ändern. Lässt man dies in solchem Sinne erfolgen, dass die feste Linie zunehmend nach rechts, die flüssige nach links rückt, so müssen sie schliesslich auseinander treten, und die in Fig. 174 und 175 dargestellte Erscheinung ist durch einen stetigen Übergang aus Fig. 169, S. 867 entstanden. Während dieses Überganges muss der S-förmige mittlere Teil der festen Linie immer flacher werden, und bei einem Druckwerte, wo die beiden Linien sich nicht mehr schneiden, sondern eben nur zur Berührung kommen, hört die S-Krümmung auf und es bleibt nur ein Wendepunkt mit senkrechter Tangente übrig. Geht man noch weiter, so bleibt der Wendepunkt zunächst bestehen, nur ist seine Tangente nicht mehr senkrecht.

Der letzte Fall ist es nun, welcher in den eben betrachteten Beispielen bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke eintritt, und in der That ist beide Male der auffällig senkrechte Verlauf der Lösungslinie der

festen Phase als Rest der nicht zugänglichen S-förmigen Krümmung vorhanden. Man darf allgemein die Forderung aufstellen, dass, wenn zwei derartige getrennte, aber nicht weit voneinander liegende Lösungslinien auftreten, die der festen Phase in der Nähe der kritischen Temperatur der beiden flüssigen Phasen den geschilderten Verlauf mit einem Wendepunkt aufweisen muss. Das Zutreffen dieser Forderung in den bekannten Fällen bietet umgekehrt einen willkommenen Beweis für die Angemessenheit der eingehaltenen Betrachtung.

186. **Übersicht.** Fassen wir die letzten Betrachtungen zusammen, so ergeben sich nur zwei wesentlich verschiedene Arten von vierfachen Punkten, nämlich Knickpunkte und eutektische Punkte. Es wird die Übersicht der zum teil etwas verwickelten Verhältnisse erleichtern, wenn wir dies Ergebnis aus zusammenfassenden Betrachtungen nochmals ableiten.

Die vierfachen Punkte mit flüssiger Phase erscheinen allgemein als Durchschnitte zweier Lösungslinien im Molenbruch-Temperatur-Diagramm. Da für die Durchschnitte nur Bruchteile der gesamten Lösungslinien in Frage kommen können, so sind nur zwei Haupttypen aa und bb (Fig. 176) in Betracht zu ziehen. Die Lösungslinie verläuft entweder einsinnig, aa, oder sie hat ein nach rechts liegendes Maximum, bb. Während bei ersterer als feste Phasen sowohl die reinen Bestandteile wie auch feste Verbindungen vorkommen können, ist die zweite auf Verbindungen beschränkt. Sie ist andererseits das Kennzeichen dafür, dass eine Verbindung als feste Phase vorliegt, und zwar ist die Zusammensetzung der Verbindung durch den zum Maximum m gehörigen Molenbruch unzweideutig gegeben. Man kann dadurch das Vorhandensein einer solchen Verbindung nachweisen und ihre Zusammensetzung ermitteln, ohne dass man sie selbst zu isolieren und zu analysieren braucht.

Fig. 176.

Die gleiche Form kommt dem Falle zu, dass zwei nicht mischbare Flüssigkeiten auftreten. Sie unterscheidet sich von dem vorigen Falle dadurch, dass beide Endpunkte in derselben Vertikalen liegen und die angrenzenden Teile der durchschneidenden Lösungslinie sich auf dieselbe feste Phase beziehen.

Aus den Linien aa und bb können sich nun folgende fünf Arten des Durchschnittes bilden, Fig. 177:

I. Es geht die feste Phase in eine heteromorphe Form (S. 861), oder in eine feste Verbindung aus beiden Bestandteilen über (S. 813). Im letzteren Falle liegt die Zusammensetzung der Lösung ausserhalb der der beiden festen Phasen. Wir erhalten einen Knickpunkt (S. 876).

II. Zwei einfache Lösungslinien schneiden sich in einem Punkte niedrigster Temperatur. Dort stehen zwei feste Phasen im Gleichgewicht mit einer Lösung, deren Zusammensetzung zwischen der der beiden festen Phasen liegt. Es ist dies der eutektische oder kryohydratische Punkt (S. 842).

III. Eine Maximalkurve schneidet sich mit einer einfachen Lösungslinie zu einem Knickpunkt.

IV. Eine Maximalkurve schneidet sich mit einer einfachen Lösungslinie zu einem eutektischen Punkt.

I II III IV V

Fig. 177.

V. Zwei Maximalkurven schneiden sich. Sie geben dabei notwendig einen eutektischen Punkt wie II.

Somit giebt es wirklich nur zwei Arten von Durchschnitten. Die Linien laufen dort entweder gleichsinnig, so dass bei stetiger Vermehrung eines Bestandteils die Temperatur immer steigt (bezw. sinkt) und geben dann einen Knick, oder sie laufen entgegengesetzt und geben dann einen eutektischen Punkt. In beiden Fällen sind im Durchschnittspunkte zwei feste Phasen zugegen.

Ausserdem fallen als ausgezeichnete Punkte die Maximalpunkte auf. An ihnen verläuft die Kurve aber stetig, denn es ist dort nur eine einzige feste Phase zugegen.

Durch das Auftreten zweier flüssiger Phasen wird der Verlauf derart geändert, dass die Kurve an einer Stelle unterbrochen wird und bei einem anderen Werte von x für dieselbe Temperatur sich fortsetzt. Dazwischen liegt die meist nach rechts, zuweilen auch nach links

gewendete parabelförmige Linie für die Gleichgewichte der beiden Flüssigkeiten mit dem kritischen Punkte k. Es entsteht also das Bild Fig. 178, das sich an der entsprechenden Stelle in den Gesamtverlauf der Kurve einfügt.

Eine neue Art von Durchschnitten kommt dadurch nicht zu stande, da die beiden bei c ansetzenden Stücke der Lösungslinie einer und derselben festen Phase angehören (S. 869).

Aus diesen Bestandteilen setzen sich die x-T-Diagramme von Gleichgewichten zweiter Ordnung, welche flüssige Phasen enthalten, zusammen.

Fig. 178.

Es mag noch bemerkt werden, dass die vollständigen x-T-Linien an den beiden Enden, wo sich die reinen Bestandteile befinden, immer zunächst nach niederen Temperaturen abfallen müssen, da der Schmelzpunkt des reinen Stoffes durch Zusätze jedenfalls erniedrigt werden muss. Scheinbar können Abweichungen eintreten, wenn der fremde Stoff (der andere Bestandteil oder eine Verbindung des ersten mit ihm) sehr wenig löslich ist; dann wird alsbald ein kryohydratischer Punkt erreicht, der so nahe am Schmelzpunkte des reinen Stoffes liegt, dass der zwischenliegende Zweig nicht zur Beobachtung gelangt.

Ausserdem aber kann ein wirkliches Ansteigen stattfinden, wenn sich aus der Lösung isomorphe Gemische statt reiner fester Substanz abscheiden. Derartige Fälle werden in einem anderen Kapitel besonders behandelt werden.

187. **Anwendung des thermodynamischen Potentials.** Den bisherigen Betrachtungen waren möglichst unmittelbar der Beobachtung zugängliche Grössen zu Grunde gelegt worden, wie die Konzentration oder der Dampfdruck, um die Ergebnisse im unmittelbaren Anschlusse an die Erfahrung zu erhalten. Daneben giebt es aber auch andere Arten der Auffassung, welche den Vorzug grösserer Allgemeinheit haben, wenn ihnen auch jene unmittelbare Beziehung auf die direkte Beobachtung abgeht. Diese Betrachtungen beruhen auf der Bildung gewisser Funktionen, deren Abhängigkeit von den Veränderlichen, die den Zustand bestimmen, unmittelbare Auskunft über die Eigenschaften des betrachteten Gebildes giebt.

Solche Funktionen sind zuerst in der Mechanik unter dem Namen der Kräftefunktion oder der Potentialfunktion aufgestellt worden. Eine

solche Funktion hat die Eigenschaft, dass ihre Veränderung nach irgend einer Richtung die Grösse der Kraft angiebt, welche sich bei der Bewegung eines Einheitsmassenpunktes in dieser Richtung bethätigt, indem die Kraft durch den Differentialquotienten der Funktion nach der Verschiebung dargestellt wird. Hieraus ergiebt sich, dass die Funktion eine Energiegrösse sein muss, denn eine Energie dividiert durch eine Strecke ist eine Kraft (**2**, 1, S. 19).

Bei chemischen Gebilden sind die Verhältnisse verwickelter, indem nebst den chemischen Vorgängen im allgemeinen gleichzeitig thermische und Volumänderungen erfolgen, so dass mehrere Energiearten gleichzeitig geändert werden. Zieht man aber von der Gesamtenergie des Gebildes die thermische und Volumenergie ab, so erhält man eine Funktion, welche man die chemische Energie nennen kann und welche die Eigenschaft hat, dass ihr Differentialquotient nach der chemischen Zusammensetzung das Mass der chemischen „Kraft" ist. Ähnlich wie die mechanische Kräftefunktion für solche Änderungen, die freiwillig oder unter Energieaustritt erfolgen können, einen negativen Differentialquotienten ergiebt, für solche, die mit Energieaufnahme verknüpft wären, also freiwillig nicht eintreten können, einen positiven, und für solche, die ohne Arbeit erfolgen können, also ein Gleichgewicht darstellen, den Wert Null des Differentialquotienten ergiebt, so gestattet der Differentialquotient der „chemischen Energie" die Erkennung und Begrenzung der möglichen und unmöglichen Vorgänge im vorgelegten Gebilde. Insbesondere wird der kleinste Wert, den die Funktion annehmen kann, den Differentialquotienten Null haben und das Kennzeichen des Zustandes sein, der sich freiwillig in keinen anderen verwandeln kann, also ein stabiles Gleichgewicht darstellt.

Derartige Funktionen sind von W. Gibbs in seinen Fundamentalgleichungen (S. 121) aufgestellt worden; er hat sie nur mit den Buchstaben ψ, χ und ζ bezeichnet, ihnen aber keinen Namen gegeben. Die hier für uns in Betracht kommende Funktion ζ von Gibbs, die später von Duhem das thermodynamische Potential genannt worden ist, hat die Definition

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots + \mu_n m_n$$

(S. 121) und enthält also nur die chemische Energie $\Sigma(\mu m)$ der vorhandenen Stoffe. Ihr Differentialquotient nach der Menge m ergiebt das chemische Potential μ oder die chemische „Kraft", d. h. das Mass der Tendenz, mit welcher ein Stoff zu entstehen, bezw. zu verschwinden bestrebt ist.

Zwar giebt es keinen allgemeinen Ausdruck für den Zahlenwert

dieser Funktion; sie ist nur für den vollkommenen Gaszustand und den vollkommenen Lösungszustand durch die Formel

$$\zeta = A + BT - c_p T \ln T + RT \ln p,$$

wo A und B Konstanten sind, darstellbar. Doch kann man gewisse allgemeine Angaben über ihren Verlauf machen, und dies genügt, um eine Anzahl weitgehender Schlüsse zu ziehen. Diese haben naturgemäss keinen quantitativen Charakter, sie gewähren aber einen Einblick in die vorhandenen formalen Mannigfaltigkeiten und liefern daher ein Schema, um darin vorhandene Thatsachen unterzubringen und fehlende Fälle aufzusuchen.

Die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse werden auch denen gegenüber, die wir bisher durch unmittelbare Beobachtungen gewannen, nichts neues bringen. Sie werden aber den Wert haben, dass sie uns die alten Verhältnisse in einem neuen Lichte vorführen und daher ihre Gebrauchsfähigkeit steigern.

Von A. C. von Rijn van Alkemade[1]) ist gezeigt worden, wie die Funktion ζ sich für die Theorie der binären (und tertiären) Gleichgewichte, insbesondere der Salzlösungen verwerten lässt und er hat im Anschlusse an Gibbs ein graphisches Verfahren ausgearbeitet, welches eine sehr bequeme Übersicht giebt.

Als Energiegrösse ist die Funktion ζ oder die chemische Energie bei einem homogenen Gebilde jedenfalls proportional der Gesamtmenge desselben. Wir beziehen den Wert von ζ auf ein Mol des betrachteten Stoffes. Um dies bei Gemengen auszuführen, hat man die auf ein Mol bezogene chemische Energie jedes Bestandteils mit dem Molenbruch zu multiplizieren und die so erhaltenen Werte zu addieren[2]).

188. **Flüssige Gebilde.** Betrachten wir zunächst ein homogenes Gemenge von flüssigem Gemisch aus zwei Bestandteilen. Dann wird für die beiden Endpunkte der Mischungsreihe, die beiden reinen Stoffe A und B, die chemische Energie je einen bestimmten Wert haben, der vom Druck und der Temperatur abhängt, bei gegebenen Werten derselben aber nur noch durch die chemische Natur der beiden Stoffe

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 288. 1893. Ausführlicher Verh. Kgl. Ak. v. Wetensch. Amsterdam 1892, Nr. 5.

[2]) In der obenerwähnten Arbeit von Rijn van Alkemade ist eine andere Rechnungsweise benutzt. Ich habe es für zweckmässig gehalten, mit Molenbrüchen zu rechnen, da anderenfalls den vorhandenen Bestandteilen verschiedene Rollen zugeteilt werden, die nur scheinbar sind und die Symmetrie der vorhandenen Beziehungen verdecken.

bedingt wird. Setzen wir zu A eine sehr kleine Menge von B, so gilt für die Änderung der chemischen Energie des Gebildes, wie Gibbs gezeigt hat, die Beziehung $d\zeta/dx = K \ln Rx$, wo K und R in Bezug auf x konstant sind, während sie Funktionen von Druck und Temperatur sind. Für $x = 0$ wird daher die Änderung der chemischen Energie durch die Beimischung $-\infty$, d. h. die chemische Energie eines Gemisches aus viel A und wenig B ist bedeutend kleiner, als die von reinem A und B.

Ganz das Gleiche gilt von B, wenn man eine geringe Menge von A zumischt.

Stellt man daher die chemische Energie einer ununterbrochenen Reihe von flüssigen Gemischen graphisch dar, indem man als Abscissen den Molenbruch, als Ordinaten die zugehörigen Werte der chemischen Energie benutzt, so erhält man eine Linie, die beiderseits von den Werten, die den reinen Stoffen zukommen, sich abwärts senkt, indem sie die beiden Ordinaten berührt. Sie muss daher zwischen diesen Enden mindestens einen tiefsten Punkt oder ein Minimum haben; doch sind auch mehrere Minima möglich. Fig. 179 zeigt den einfachsten Fall, die ζ-Linie für ein bei allen Mengenverhältnissen homogen bleibendes flüssiges Gemisch aus zwei Bestandteilen.

Fig. 179.

Sind mehrere Phasen anwesend, deren Zusammensetzung durch die Molenbrüche x' und x'' gekennzeichnet ist, so wird folgendes gelten. Die chemische Energie des gesamten Gebildes ist gleich der Summe der chemischen Energien seiner Phasen. Man bezieht am besten wieder alles auf ein Gesamtmol. Je nach dem Mengenverhältnis zwischen diesen beiden Phasen wird dann diese Summe irgendwo zwischen den beiden Werten liegen, die einem Mol jeder einzelnen Phase zukommen.

Ist ζ' der Wert der chemischen Energie für ein Mol der ersten Phase und ζ'' der für ein Mol der zweiten, so wird also der Wert ζ für die gesamte chemische Energie von einem Mol eines Gebildes aus zwei Phasen zwischen diesen beiden Werten liegen. Wegen der additiven Beschaffenheit der Energie muss, wenn a der Bruchteil der ersten Phase, und somit $1 - a$ der Bruchteil der zweiten Phase ist, die Beziehung bestehen $\zeta = a\zeta' + (1 - a)\zeta''$. Ebenso besteht aber auch

zwischen dem Molenbruch x' der ersten, dem Molenbruch x'' der zweiten Phase und dem Molenbruch x, der die Gesamtzusammensetzung des aus beiden Phasen bestehenden Gebildes darstellt, die lineare Beziehung $x = ax' + (1 - a)x''$. Hieraus ergiebt sich für die graphische Darstellung, dass die chemische Energie eines aus zwei Phasen bestehenden Gebildes durch einen Punkt dargestellt wird, welcher auf der Verbindungslinie der beiden Punkte liegt, welche die chemische Energie von je einem Mol der einzelnen Phasen darstellen, und zwar ist diese Linie durch diesen Punkt im Verhältnis $a/(1 - a)$ geteilt.

Fig. 180 macht diese Beziehung anschaulich.

Es sei nun angenommen, dass zu der flüssigen Phase eine feste komme, die aus dem reinen Stoffe A bestehen soll. Dessen chemische Energie liegt auf der Ordinatenaxe ($x = 0$), und zwar, wenn wir die Temperatur unter dem Schmelzpunkte des Stoffes A annehmen, unterhalb des Punktes für den flüssigen Stoff. Denn der flüssige Stoff kann

Fig. 180.

Fig. 181.

bei dieser Temperatur nur im überkalteten Zustande bestehen und geht freiwillig in die feste Form über; seine chemische Energie ist also notwendig kleiner als die der flüssigen Form.

In Fig. 181 stellt a die chemische Energie der festen Form dar, A die der flüssigen und die Linie ARB die ζ-Werte der flüssigen Lösungen aus beiden Bestandteilen. Sollen beide Phasen anwesend sein, so wird man die chemische Energie des Gesamtgebildes finden, indem man den Punkt a mit einem Punkte der Linie ARB verbindet und die Verbindungslinie im Verhältnis der anwesenden Mengen beider Phasen teilt. Sei L ein solcher Punkt; dann wird ζ an einer Stelle von aL liegen, z. B. in e.

Nun ist es aber möglich, den Punkt L etwas niedriger zu wählen. Dadurch gelangt auch der Punkt e tiefer nach unten, und stellt daher ein beständigeres Gebilde dar, als jenes erste. Der tiefste Punkt, den man für L und somit für e finden kann, wird erhalten, wenn man von a aus eine Tangente an die Linie AERB zieht, welche sie in R berührt. Jeder Punkt der Geraden aR hat dann die Eigenschaft, dass es kein Gebilde von gleicher Zusammensetzung x giebt, dessen chemische Energie kleiner ist und das daher beständiger ist. Daraus folgt, dass die zu R gehörige Abscisse die Zusammensetzung der Lösung, welche mit dem festen Stoffe A im Gleichgewicht ist, d. h. die der gesättigten Lösung darstellt[1]).

Die Kurve ARB stellt in dem Teile AR Lösungen dar, die in Bezug auf festes A übersättigt sind. Denn zu jedem Punkte der homogenen Linie AR giebt es einen niedriger gelegenen Punkt der heterogenen Linie aR; alle heterogenen Zustände sind daher beständiger, als die entsprechenden homogenen. Verbindet man umgekehrt den Punkt a mit einem zwischen R und B gelegenen Teil der Kurve, so kommt die Gerade der heterogenen Zustände oberhalb der Kurve zu liegen und diese erweisen sich daher als unbeständiger als die homogenen. Dies ist daher das Gebiet der in Bezug auf A ungesättigten Lösungen, wo die heterogenen Zustände freiwillig in die homogenen übergehen, d. h. der feste Stoff sich auflöst.

Lässt man die Temperatur steigen, so rücken die Punkte A und a (ebenso wie B) nach oben; dabei steigt aber a schliesslich schneller als A, denn beim Schmelzpunkt haben festes und flüssiges A beide gleiche chemische Energie, da sie nebeneinander bestehen und sich unverändert in allen Gleichgewichten ersetzen können. Daher wird im allgemeinen auch der Punkt R näher an a heranrücken, d. h. die Lösung wird reicher an dem Stoffe A, wie das ja allgemein der Fall ist. Doch ist es auch möglich, dass entfernt vom Schmelzpunkte bei steigender Temperatur die Kurve sich so ändert, dass vorübergehend sich der Punkt R von a entfernt. In der Nähe des Schmelzpunktes muss aber stets mit steigender Temperatur die Sättigungskonzentration zunehmen.

Gleiche Betrachtungen sind für den Stoff B anzustellen. Dieser wird seinerseits unter Zutritt von A eine Lösung bilden können, und wir haben zu fragen, wie sich die Verhältnisse darstellen, wenn beides berücksichtigt wird.

---

[1]) Eine Verlängerung der Geraden über R hinaus hat keinen Sinn, da man entsprechende Gebilde mit mehr B nicht aus den Phasen a [illegible] setzen kann.

Im allgemeinsten Falle, Fig. 182, haben wir von den beiden Punkten a und b, welche die chemische Energie der festen Bestandteile darstellen, Tangenten an die ζ-Kurve zu legen und erhalten für die beständigen Gebilde die Linie aRSb, welche folgendes ergiebt. Setzt man etwas B zu A, so bildet sich die Lösung R, neben der festes A vorhanden ist. Die Menge des letzteren wird bei weiterem Zusatz von B immer kleiner, bis schliesslich alles in die Flüssigkeit R übergegangen ist. Wird B noch weiter vermehrt, so ändert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit bis zu dem Punkte S. Dort beginnt sich (wenn Überschreitungen vermieden werden) festes B auszuscheiden, und wir

Fig. 182.

Fig. 183

haben wieder ein heterogenes Gebilde aus gesättigter Lösung und festem B, bis schliesslich nur festes B vorhanden ist.

Von diesem allgemeinen Falle können mehrere Abweichungen eintreten. Es kann die ζ-Linie so hoch über den Punkten a und b liegen, dass zwischen ihnen eine unmittelbare Verbindung durch eine Gerade möglich wird. Dann giebt es keine (beständige) flüssige Lösung, sondern die beiden festen Stoffe bestehen in beliebigen Verhältnissen neben einander, Fig. 183.

Beide Fälle sind durch einen stetigen Übergang miteinander verbunden. Damit der Fall Fig. 183 aus dem vorigen entsteht, müssen durch Änderung der Temperatur die beiden Berührungspunkte R und S einander immer näher gebracht werden, bis sie zusammenfallen. Dann tritt inzwischen noch ein besonderer Fall Fig. 184 ein, aus der sich folgendes ablesen lässt. Es können bei dieser Temperatur die beiden festen Stoffe A und B nebeneinander und neben einer gleichzeitig für sie beide gesättigten Lösung RS bestehen. Dies ist der S. 842 beschriebene eutektische Punkt.

189. **Feste Verbindungen.** Kann sich zwischen A und B eine feste Verbindung bilden, die sich freiwillig ausscheidet, so muss deren chemische Energie kleiner sein, als die der entsprechenden homogenen Lösung. Der zugehörige Punkt muss also unter der Kurve liegen. Hierdurch entsteht die Möglichkeit, dass man zwei Tangenten an die Kurve ziehen kann. Es giebt also zwei verschiedene Lösungen, welche mit der festen Verbindung im Gleichgewicht sein können, Fig. 185. Und zwar hat eine dieser Lösungen ein grösseres, die andere ein kleineres x, als die feste Verbindung; die Zusammensetzung der beiden Lösungen ist also derart, dass die der festen Verbindung dazwischen liegt.

Fig. 184.

Fig. 185.

Dies ist der zuerst von Pfaundler, später unabhängig von B. Roozeboom beobachtete Fall (S. 817). Derselbe erscheint hier nicht als eine Ausnahme, wie er sich doch erfahrungsmässig ergeben hatte, sondern als die allgemeine Regel. Durch welchen Umstand das thatsächliche Auftreten solcher Fälle verhältnismässig selten ist, wird alsbald erörtert werden.

Bei Erhöhung der Temperatur wird sich der Punkt V im allgemeinen der Kurve nähern, und es wird eine Temperatur geben, bei welcher er in die Kurve hineinfällt. Dann hat die feste Verbindung die gleiche chemische Energie wie die Flüssigkeit, und beide können nebeneinander bestehen. Dies ist der Schmelzpunkt der Verbindung; es ist schon früher dargelegt worden, dass sich ein solcher Schmelzpunkt wie der eines einheitlichen Stoffes verhält, unabhängig davon, ob in der flüssigen Phase die Verbindung unzersetzt vorhanden ist, oder diese ein Gemenge der Verbindung mit ihren Zersetzungsprodukten darstellt. Voraussetzung ist nur, dass beim Erstarren der Zusammentritt der Verbindung mit genügender Schnelligkeit erfolgt.

Treten wir nun der Frage näher, warum derartige Doppeltangenten

verhältnismässig selten sind, so müssen wir beachten, dass ausser der Verbindung meist bei der angenommenen Temperatur einer oder der andere der Bestandteile in fester Form bestehen kann.

Wir nehmen zunächst an, dass nur der feste Stoff A und eine feste Verbindung V von A und B in Frage kommen. Der Fall ist nicht verschieden von dem, dass zwei Verbindungen von A und B vorliegen, da man immer die eine dieser Verbindungen als „Bestandteil" betrachten darf (S. 478).

Der einfachste Fall ist durch Fig. 186 gegeben, wo der zum Stoffe A gehörige Punkt a so tief liegt, dass die Tangente aR unterhalb des Punktes V, der die chemische Energie der festen Verbindung darstellt, verläuft. Dann ist an den Betrachtungen von S. 882 nichts zu ändern,

Fig. 186.

Fig. 187.

da die Verbindung stets unbeständig ist und daher nur höchstens im metastabilen, nicht aber im stabilen Gleichgewicht erscheinen kann.

Rückt nun a schneller nach oben, bezw. langsamer nach unten, als V, so tritt der Fall Fig. 180 ein, wo der Punkt V unterhalb der Tangente liegt. Dann werden die beständigen Zustände durch aVR" dargestellt, und aus der Linie lässt sich folgendes entnehmen.

Setzt man zu festem A den Stoff B, so wird sich die Verbindung V in entsprechender Menge bilden, und es entsteht ein mechanisches Gemenge von A und V, das durch die Gerade aV dargestellt wird. Überschreitet der Zusatz von B die durch V bestimmte Menge, so geht der Zustand auf die Gerade VR" über. Dies ist eine Linie, die ganz der Linie aR in Fig. 187 entspricht, d. h. sie stellt das Gleichgewicht zwischen festem V und seiner gesättigten Lösung in überschüssigem B dar. Es entsteht also neben dem festen Stoffe V [illegible] Lö-
sung, und diese vermehrt sich durch Vermehrung
in R der feste Stoff ganz verschwunden ist; da

ungesättigte Lösungen. (Auf das mögliche Auftreten von festem B ist hierbei der Einfachheit wegen keine Rücksicht genommen worden, denn es würden dadurch nur die bei A geschilderten Verhältnisse wiederholt werden.)

Als Beispiel für diesen Fall kann die Bildung eines Hydrates aus Salz und Wasser dienen. Die ersten Wassermengen werden verbraucht, um das feste Hydrat zu bilden und erst nachdem dies vollständig geschehen ist, bewirkt weiteres Wasser die Entstehung einer gesättigten Lösung, aus der bei weiterem Zusatz von Wasser auch das feste Hydrat verschwindet, wobei gleichzeitig die ungesättigten Lösungen beginnen.

Zwischen den beiden durch Fig. 186 und Fig. 187 gekennzeichneten Zuständen giebt es offenbar eine Zwischenform, bei welcher der

Fig. 188. Fig. 189.

Punkt V gerade in die Tangente aR fällt, Fig. 188. Dieser Übergang aus der einen Form in die andere kann im allgemeinen durch Änderung der Temperatur bewirkt werden, und dieser besondere Fall wird bei einer ganz bestimmten Temperatur eintreten. Zwar ist die chemische Energie noch vom Druck abhängig; dieser Einfluss ist aber bei festen und flüssigen Stoffen so gering, dass er experimentell kaum je in Frage kommt.

Aus der Fig. 188 kann man nun ablesen, dass bei der bestimmten Temperatur die beiden festen Stoffe A und V mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht sein können. Auf der einen Seite von dieser Temperatur muss der Stoff A verschwinden, auf der anderen Seite die Verbindung V. Es ist dies die Übergangstemperatur eines „kondensierten" Gebildes und das Gleichgewicht zwischen wasserfreiem Natriumsulfat, Glaubersalz und gesättigter Lösung, das bei 32·38° eintritt (S. 855) ist ... ohlbekanntes Beispiel hierfür.

... Punkte a und V gegen die Kurve weiter in ... 189 ein, der zu der Aus-

bildung der beiden Tangenten von V aus führt (S. 884). Durch das Vorhandensein der dem Stoffe A angehörigen Tangente aR wird die Erscheinung verwickelter, und die Fig. 189 lässt folgendes Verhalten ablesen.

Setzt man zu dem festen Stoff A etwas B, so entsteht zunächst eine gesättigte Lösung neben festem A. Dies geht weiter, bis der Molenbruch den Wert R erreicht hat. Dort verschwindet das feste A und es bleibt nur eine Flüssigkeit übrig, aus der sich bei weiterer Vermehrung von A endlich beim Gehalt R′ die feste Verbindung V ausscheidet. Nun liegen die beständigen Gebilde auf der heterogenen Linie R′V und bei weiterer Zunahme des Stoffes B vermehrt sich die feste Verbindung V, während die Flüssigkeit abnimmt; in V ist endlich alles in die feste Verbindung übergegangen. Setzt man noch mehr B hinzu, so tritt wieder Flüssigkeit auf, die aber eine andere Zusammensetzung hat; es ist die zweite in Bezug auf V gesättigte Lösung. Die Flüssigkeit vermehrt sich auf Kosten von V; schliesslich ist die feste Verbindung in R″ ganz verschwunden und man gelangt in das Gebiet der ungesättigten Lösungen.

Alle diese Erscheinungen treten ein, wenn man zu krystallisierter Schwefelsäure H_2SO_4 unterhalb ihres Schmelzpunktes wachsende Mengen Wasser setzt, wie sich dies aus der S. 817 gegebenen Figur unmittelbar ableiten lässt.

Fig. 190.

Die beiden eben geschilderten Verhältnisse können gleichfalls an einem und demselben Paare von Bestandteilen vorkommen, wenn man die Temperatur ändert. Dabei rücken die beiden Punkte R und R′ sich immer näher und fallen bei einer bestimmten Temperatur in einen zusammen. Gleichzeitig fallen die beiden Tangenten aR und V′R′ zusammen, Fig. 190. Die Bedeutung hiervon ist wieder, dass gleichzeitig zwei feste Stoffe, der Stoff A und die Verbindung V mit der Lösung im Gleichgewicht sind.

Der Fall ist dem in Fig. 188 ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass hier die Zusammensetzung der Lösung zwischen denen der beiden festen Phasen liegt, während sie im früheren Falle ausserhalb derselben lag. Beispiele hierfür finden sich
ten des Eisenchlorids (S. 821); ebenso ist es beim C
Hexahydrat neben Tetrahydrat und einer Lö
setzung zwischen beiden liegt, bestehen k

Falles ist mit Notwendigkeit an das Vorkommen eines „Schmelzpunktes" der Verbindung geknüpft.

Mit diesen Betrachtungen ist das wesentlichste über die Verhältnisse bei mehreren festen Phasen gesagt, denn wenn noch eine dritte oder vierte feste Verbindung auftritt, so bilden sie mit ihren Nachbarn irgend eine der eben geschilderten Kombinationen, ohne dass neue Beziehungen auftreten.

190. **Zwei flüssige Phasen.** Wir verlassen jetzt die Annahme, dass die Linie der flüssigen Lösungen nur einen Minimumpunkt hat und untersuchen die Erscheinungen, die durch das Auftreten mehrerer eintreten. Auch hier wird es genügen, den Fall zweier Minima zu betrachten, da sich das wesentliche bereits an ihm ergiebt.

Hat die Kurve eine Gestalt wie Figur 191, so kann man eine Doppeltangente an sie legen, welche die Kurve in L′ und L″ berührt. Die Gerade L′L″ stellt dann wieder heterogene Zustände dar, in welchen die beiden Flüssigkeiten L′ und L″ nebeneinander in beliebigem Verhältnis bestehen. Wie sich aus der Zeichnung unmittelbar ergiebt, sind diese heterogenen Zustände beständiger, als die homogenen, die der Kurve angehören, und auch beständiger, als alle möglichen anderen heterogenen Zustände aus anderen Flüssigkeiten zwischen L′ und L″, die an irgend welchen Stellen der Kurve liegen. Sie stellen daher die beständigste Form des Gebildes dar.

Fig. 191.

Die zugehörige experimentelle Erscheinung ist die Trennung zweier Flüssigkeiten in zwei Schichten oder ihre begrenzte gegenseitige Löslichkeit. Die Zusammensetzung der beiden Schichten wird durch die Abscissen von L und L′ gegeben. Liegt die Gesamtzusammensetzung zwischen L′ und L″, so entstehen beide Schichten. Liegt sie ausserhalb, so bildet sich eine einzige homogene Lösung.

Durch Änderung der Temperatur wird sich die Form der Kurve in solchem Sinne ändern lassen, dass die Einsattelung zwischen beiden tiefsten Punkten flacher wird. Meist geschieht dies bei Erhöhung, in [illegible]elnen Fällen aber auch bei Erniedrigung der Temperatur. Dann [illegible] den Punkte L′ und L″ einander immer näher rücken [illegible] ander zusammenfallen. Das heisst, die beiden [illegible] immer übereinstimmender in ihrer

Zusammensetzung und schliesslich identisch. Dies ist der kritische Lösungspunkt (S. 668).

Der Fall, dass die Kurve mehrere Minima hat, lässt sich ganz ähnlich behandeln. Er ist bisher nicht beobachtet worden, und es ist nicht wahrscheinlich, dass er vorkommt.

Wir nehmen nun an, dass bei den angewendeten Temperaturen der Stoff A noch im festen Zustande anwesend sein kann. Sei zunächst der ζ-Wert von festem A sehr klein, Fig. 192, so wird eine von a an die Kurve gelegte Tangente diese an ihrem äusseren Teile berühren. Dann

Fig. 192.

Fig. 193.

giebt es nur das Gebiet der gesättigten Lösungen neben festem A, in der Geraden aR und darüber hinaus ungesättigte Lösungen. Die Entstehung zweier Flüssigkeiten kann indessen stattfinden, wenn diese noch im metastabilen Gebiete liegen. Dies ist z. B. der von Alexejew bei Salicylsäure unterhalb 100° beobachtete Fall.

Rückt der Punkt a mehr nach oben, so tritt der Fall Fig. 193 ein, wo der Berührungspunkt R am inneren Teile der Kurve liegt. Setzt man also etwas B zu viel A, so entsteht zunächst eine gesättigte Lösung neben festem A und bei R ist durch weiteren Zusatz von B alles flüssig geworden. Weiteres B lässt das Gebilde flüssig bleiben, indem sich seine Zusammensetzung ändert, bis der Punkt L′ erreicht ist. Wird noch mehr B zugefügt, so tritt die zweite Flüssigkeit L″ auf, die sich bei weiterem B vermehrt, bis endlich über L″ hinaus nur wieder homogene ungesättigte Lösungen vorhanden sind.

Dies tritt beispielsweise an Benzoësäure bei 100° ein, wo die Säure durch geringe Wassermengen anfangs „schmilzt", d. h. in eine hauptsächlich aus flüssiger Benzoësäure mit wenig Wasser bestehende Lösung übergeht, worauf sich weiter zwei Flüssigkeiten bilden, die schliesslich in eine, die wässerige Lösung der Benzoësäure übergehen.

hen diesen beiden Fällen liegt wieder eine einzelne Tem-
ei welcher die Tangente aR und die Doppeltangente L′L″ in
de zusammenfallen, Fig. 194, und bei welcher daher festes A
beiden Lösungen bestehen kann. Bei Benzoësäure tritt dies
in und macht sich dadurch kenntlich, dass der feste Stoff
sser schmilzt. Dies geschieht erheblich unter dem Schmelz-
s reinen Stoffes (125°), weil die Flüssigkeit gleichzeitig Wasser
welches die Schmelztemperatur erniedrigt.

können uns schliesslich noch die Frage stellen, welche Er-

Fig. 194.

Fig. 195.

n auftreten, wenn ausser einem zweifachen Minimum der
skurve feste Verbindungen zwischen den Bestandteilen A und
den können.

der zu der festen Verbindung gehörige Punkt V seitlich von
n Minimalpunkten, so sind die Verhältnisse nicht wesentlich
verschieden, die wir eben untersucht haben, und bedürfen
ner weiteren Darlegung. Einiges
dagegen auf, wenn der Punkt V
lie Minima fällt.

V zunächst, wie in Fig. 195 an-
so lassen sich von dort aus zwei
an die Kurve legen. Soweit nicht
im nichtstabilen Gebiete oberhalb
en VR′ und VR″ in Frage kommen,
Fall praktisch übereinstimmend
durch Fig. 185 gekennzeichneten.
: dagegen V höher hinauf, so
Punkt ein, wo die beiden Tan-
eine zusammenfallen, Fig. 196. Hier ist also das Neben-
stehen *der festen Verbindung* V und zweier verschiedener,

Fig. 196.

nicht miteinander mischbarer Lösungen möglich. Von dem Falle Fig. 194 ist dieser dadurch verschieden, dass hier die Zusammensetzung des festen Stoffes zwischen der der beiden Flüssigkeiten liegt, während sie dort ausserhalb lag.

Rückt V noch weiter nach oben, so gelangt es in das metastabile Gebiet, da die Doppeltangente der zwei nicht mischbaren Lösungen niedriger liegt und daher beständigere Zustände kennzeichnet. Dort würde es zwei Lösungen geben, die mit der Verbindung V im Gleich-gewicht sind und die beide konzentrierter sind, als die entsprechende Lösungen, die das Flüssigkeitsgleichgewicht bilden. Da solche Über-schreitungen sehr schwierig sind, so ist es nicht wahrscheinlich, das ein derartiger Fall zur Beobachtung gelangt.

Experimentelle Untersuchung zusammengesetzter Fälle.

191. **Zusammengesetzte Gleichgewichte.** Die Zahl der Phase die neben einander bestehen können, ist bei Gleichgewichten zweite Ordnung auf vier beschränkt. Indessen beschränkt sich die Zahl d möglichen Phasen, die aus denselben zwei Bestandteilen entstehe können, durchaus nicht auf vier; es können fünf, sechs und mehr ve schiedene Phasen sich bilden, und es fragt sich, in welcher Weise die Thatsache mit dem Phasengesetz in Übereinstimmung gelangt.

Die Antwort ist, dass sich mehrere vierfache Punkte au bilden, und zwar höchstens so viele, als Kombinationen von vier Phas sich aus den möglichen bilden lassen. Dies gestaltet sich folgende massen.

In einem vierfachen Punkte treffen vier univariante Linien z sammen, in denen je drei Phasen im Gleichgewicht sind. Entste eine fünfte Phase, so wird sie mit drei anderen wieder einen vierfach Punkt bilden können, und dieser wird auf der univarianten Linie liege welche das Gleichgewicht der drei anderen Phasen darstellt, die m der neuen den vierfachen Punkt bildet. Die Zahl der möglichen Co binationen aus fünf Elementen zur vierten Klasse ist fünf; durch d Auftreten einer fünften Phase können also insgesamt fünf vierfac Punkte entstehen, wenn man nur die Kombinationsrechnung zu Ra zieht.

Indessen scheint es ausgeschlossen, dass jemals alle fünf vierfach Punkte eine wirkliche Existenz haben könnten. Man kann fünf Punk in der Ebene zwar so durch Linien verbinden, dass von jedem Punk deren vier ausgehen, doch ist es nicht möglich, die Punkte so anz ordnen, dass diese Linien neben einander verlaufen, ohne sich andersw

als in einem vierfachen Punkte zu schneiden. Es ist vielmehr mindestens ein Durchschnittspunkt ausserdem vorhanden, und es können auch drei oder fünf auftreten. Da aber von den Druck-Temperaturlinien der stabilen Gebilde verlangt werden muss, dass sie sich nirgend schneiden, so sind eben nicht alle fünf vierfachen Punkte, die man aus fünf Phasen konstruieren kann, herstellbar.

Fig. 197 zeigt den Zusammenhang der fünf denkbaren vierfachen Punkte aus fünf Phasen nebst den zehn univarianten Verbindungslinien in welchen je drei Phasen mit einander im Gleichgewicht sind. Die vierfachen Punkte sind durch Kreise mit je vier eingeschriebenen Phasen gekennzeichnet; ebenso sind den univarianten Linien die zugehörigen Phasen beigeschrieben. Wie man sieht, findet bei dieser Anordnung nur eine Kreuzung, die der Linien 134 und 245 statt. Um sie zum Verschwinden zu bringen, muss man einen der vierfachen Punkte im Innern, 1245 oder 1345 nebst den zugehörigen vier Linien aufgeben, und erhält dann ein Diagramm ohne Kreuzungen, welches eine physische Möglichkeit darstellt. Vier nonvariante Punkte und sechs univariante Linien erscheinen demnach als die grösste Anzahl der Beziehungen, welche zwischen fünf Phasen eines Gleichgewichtes zweiter Ordnung möglich sind. Thatsächlich ist ein vollständiger derartiger Fall noch nicht hergestellt und beobachtet worden.

Fig. 197.

Sind sechs Phasen gegeben, so ist es überhaupt nicht mehr möglich ein entsprechendes Diagramm zu zeichnen, in welchem jeder vierfache Punkt mit jedem anderen durch eine univariante Linie in Verbindung steht, weil dazu fünf Linien von jedem Punkte aus erforderlich wären, während nur vier zulässig sind. Von den nach der Combinationsrechnung sich ergebenden 15 vierfachen Punkten kann daher nur ein Bruchteil physisch möglich sein. Auf die Untersuchung der formellen Möglichkeiten mag verzichtet werden.

Zur Veranschaulichung der thatsächlich beobachteten Mannigfaltigkeiten sollen nachstehend die wichtigsten (grösstenteils von B. Roozeboom und seinen Schülern herrührenden) Arbeiten geschildert werden, welche im Gebiete der Gleichgewichte zweiter Ordnung mit Rücksicht auf die Phasenlehre ausgeführt worden sind.

192. **Die Hydrate des Schwefeldioxyds.** Bakhuis Roozeboom begann seine Untersuchungen mit dem Studium des Hydrats des Schwefeldioxyds[1]). Mit Hilfe eines Apparates, der wesentlich aus einem mit Kölbchen verbundenen Manometer mit einem beweglichen Schenkel und einem dazwischen befindlichen Dreiweghahn bestand, überzeugte er sich zunächst, dass ein Gemenge aus dem krystallinischen Hydrat und der gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd einen bestimmten Dissociationsdruck besitzt, der von den absoluten und relativen Mengen der beiden Anteile unabhängig ist. So wurde bei 0·15° bei einer Gesamtzusammensetzung der Flüssigkeit $SO^2 + 14H^2O$ ein Druck von 30·2 cm beobachtet; 10 Minuten später 30·8 cm, und nach dem Auspumpen bis zur Zusammensetzung $SO^2 + 17H^2O$ 30·7 cm. Bei anderen Temperaturen wurden folgende Drucke beobachtet:

Temp.	Druck	Temp.	Druck
— 2·60	21·1	9·05	102·2
0·15	30·8	9·55	108·8
0·15	31·0	9·60	109·4
2·80	43·2	9·85	114·7
4·45	51·9	9·90	115·6
4·60	53·0	10·00	117·7
4·65	53·4	10·20	122·3
4·90	55·2	10·70	135·6
6·00	66·6	10·80	136·8
6·75	74·3	10·95	141·0
7·05	75·4	11·30	150·3
7·35	80·1	11·55	159·6
7·60	81·5	11·75	166·6
8·40	92·6	12·05	175·7
8·95	100·8	12·10	177·0

Die Zusammensetzung der wässerigen Lösung, welche mit dem Hydrat im Gleichgewicht ist, geht von $0{\cdot}024\,SO^2$ bis $0{\cdot}087\,SO^2$ auf ein Mol Wasser. Die Gasphase enthält sicher etwas Wasser, doch ist seine Menge nicht bestimmt worden.

Bei 12·1° treten neue Gleichgewichte ein, da dort flüssiges Schwefeldioxyd (etwas Wasser enthaltend) als neue Phase erscheint. Um den

[1]) Rec. Pays-Bas 3, 29. 1884; Zeitschr. f.

Punkt zu bestimmen, wurden Krystalle des Hydrats im zugeschmolzenen Rohre auf Temperaturen in der Nähe von 12° gebracht und ihr Verhalten beobachtet; so wurde ermittelt, dass zwischen 12·05° und 12·15° nach halber „Schmelzung" des Hydrats der Zustand anscheinend unverändert blieb, indem die vorhandenen Krystalle weder wuchsen, noch kleiner wurden.

Ist das Hydrat einmal geschmolzen, so lässt sich das Gemenge beider Flüssigkeiten bis 3° erkalten, ehe sich von neuem Krystalle bilden. Auch für dieses überkaltete Gebilde hat Roozeboom die Drucke bestimmt und sie mit denen des Systems aus Krystallen und flüssigem Dioxyd gleich gefunden.

Temp.	Flüssiges SO^2 und Krystalle Druck		Flüssiges SO^2 und Lösung
0·1°	113·1 cm		—
3·05	127·0		127·5 cm
6·05	141·9		141·8
9·05	158·2		158·3
11·0	170·1		170·4
11·9	176·2		175·6
12·1		177·3	
13·0	—		182·3

Theoretisch lässt sich ein solches Verhalten nicht erwarten; vielmehr muss angenommen werden, dass der Dampf des unbeständigeren Gebildes beim Übergang in den des beständigeren Arbeit leisten kann. Ob es sich hier um zu geringe Unterschiede, oder um eine Täuschung des Experimentators handelt, ist noch nicht entschieden.

Die Dampfdrucke des flüssigen Schwefeldioxyds, das in Berührung mit seiner gesättigten Lösung steht, sind geringer, als die des reinen nach Regnault[1]) und Sims[2]); dies rührt, wie natürlich, vom aufgelösten Wasser her, welches wie jeder gelöste Stoff den Dampfdruck erniedrigt während sein eigener Teildruck nicht ausreicht, um den Druckverlust auszugleichen.

Bei 12·1° können also neben einander bestehen: festes Hydrat (h), flüssiges Dioxyd mit etwas Wasser (f); gesättigte wässerige Lösung (l); gasförmiges Dioxyd mit etwas Wasserdampf (g); es ist also dort ein vierfacher Punkt mit den Coordinaten t = 12·1°, p = 177·3 cm vorhanden. Die vier Phasen können vier dreiphasige Gebilde mit einem [illegible] itsgrade bilden, nämlich h f l; h f g; h l g und f l g; jedem dieser [illegible] mt eine Druck-Temperaturcurve zu. Von den vier Curven

[illegible] 26, 583.
[illegible], 344.

haben wir die zwei eben kennen gelernt; die anderen sind gleichfalls von Roozeboom ermittelt worden.

Zunächst erhält man, wenn man das Hydrat unter einem so hohen Drucke erhält, dass sich kein Gas bilden kann, die Kurve hfl aus festem Hydrat, flüssigem Dioxyd und wässeriger Lösung; sie ist von Roozeboom bis 225 Atm. verfolgt worden.

Temp.	Druck
12·9°	20 Atm.
13·6	40
14·2	60
14·8	80
15·3	100
15·8	125
16·2	150
16·5	175
16·8	200
17·1	225

Da in diesem Falle keine gasförmige Phase zugegen ist, so verhält sich die Kurve wie eine Schmelzdruckkurve (S. 366), indem sie mit erhöhter Temperatur sehr schnell ansteigt und somit fast parallel der Druckaxe verläuft.

Fig. 198.

Lässt man dagegen die gasförmige Phase bei Temperaturen über 12·1° entstehen, so erhält man das Gebilde flg aus den beiden flüssigen Phasen und der gasförmigen. Diesen Fall hat Roozeboom oberhalb 12·1° nicht untersucht; die zugehörige Kurve ist aber eine Fortsetzung der Kurve des gleichen Systems im metastabilen Zustande (S. 895), dessen Drucke von denen des Systems fgh nicht messbar verschieden gefunden wurden, und erscheint deshalb auch als eine Fortsetzung dieser Kurve.

Die Gesamtheit dieser Verhältnisse ist schematisch in Fig. 198 dargestellt, wo die vier verschiedenen Kurven mit den Buchstaben der zugehörigen Phasen bezeichnet sind.

Zwischen den Kurven liegen die divarianten zweiphasigen Gebilde, welche gleichfalls bezeichnet sind.

Die Regel, nach welcher die Phasenpaare bestimmt werden, welche in den verschiedenen Gebieten der p-t-Ebene bestehen können, schliesst sich der entsprechenden Regel für einen Bestandteil an. Man kombiniert jede p-t-Kurve mit jeder anderen, und schreibt in den von ihnen eingeschlossenen Winkel, der kleiner als zwei Rechte ist, die gemeinsamen Phasen ein. Da immer ebensoviele Kurven vorhanden sind, als die Gesamtzahl der möglichen Phasen beträgt, so deckt sich die Zahl der so gefundenen Räume mit der der möglichen Phasenkombinationen. Im vorliegenden Falle können die vier vorhandenen Phasen sechs divariante Zweiergruppen geben, für die nach der eben gegebenen Regel die sechs (teilweise übereinandergreifenden) Räume zu ermitteln sind.

Nehmen wir Fig. 198 zur Hand, so haben wir zunächst für die vier Paare benachbarter Kurven die entsprechenden Winkelräume f l, g l, g h und f h. Ferner aber bilden die Kurven g h l und f h l einen zwei der früheren Räume umfassenden Winkel, in welchem das Paar h l bestehen kann, und ebenso kann in dem Winkel zwischen f g h und f g l (nach oben) das Paar f g bestehen. Dadurch sind im linken oberen Quadranten drei divariante Paare, f h, h l und f g möglich, in den beiden benachbarten Quadranten können je zwei Paare, g h oder h l und f g oder f l auftreten, während im Quadranten unten rechts nur das Paar g l vorkommen kann.

Man sieht leicht, dass je nach der Lage der vier p-t-Kurven sich diese Verhältnisse ändern können; doch reicht die eben gegebene Regel immer aus, die Existenzgebiete zu bestimmen.

Erhöht man beispielsweise bei einer Temperatur über 12·1° den Druck des Schwefeldioxyds, das mit der Lösung im Gleichgewicht ist, über den durch die Kurve f g l gegebenen Wert, so hängt es von der Menge des Wassers ab, was geschieht. Ist die Wassermenge gross, so bildet sich flüssige Säure auf Kosten des Gases; dieses verschwindet, und wir haben die beiden flüssigen Phasen f l, d. h. flüssige schweflige Säure, die etwas Wasser enthält, und Wasser, das schweflige Säure enthält. Ist dagegen die Wassermenge klein, so kann diese von der flüssigen Säure aufgelöst werden, und wir bekommen eine Flüssigkeit, die weniger Wasser enthält, als der Sättigung entspricht. Diese hat [illegible] einen höheren Dampfdruck, als die mit Wasser gesättigte [illegible] kann oberhalb der Kurve f g l, wenn auch nur in [illegible] neben (ungesättigter) flüssiger

Lässt man die Kompression unter 12·1° erfolgen, so liegen gleichfalls zwei Möglichkeiten vor. Ist wenig Wasser vorhanden, so geht dies vollständig in das Hydrat über, die Lösung wird ganz verbraucht und es besteht nur Hydrat neben Gas, welche bei weiterer Kompression in Hydrat plus flüssige Säure übergehen. Ist dagegen mehr Wasser vorhanden, als zur Hydratbildung erforderlich ist, so verschwindet oberhalb f g h die Gasphase ganz, und wir erhalten Hydrat neben gesättigter Lösung, welche bei weiter gesteigertem Druck nur geringfügige Änderungen ihrer relativen Menge und der Konzentration der Lösung erfahren.

Die geschilderten Zustände der Gebilde aus Schwefeldioxyd und Wasser sind nicht die einzigen, die sich bilden können. Geht man zu tieferen Temperaturen[1]), so tritt Eis als eine neue Phase auf, und es bildet sich ein neuer vierfacher Punkt, der bei so niederem Druck belegen ist, dass das flüssige Schwefeldioxyd nicht auftritt. Die Koordinaten dieses Punktes sind $p = 21·15$ cm, $t = -2·6°$; d. h. bei $-2·6°$ erstarrt die Lösung der schwefligen Säure zum Kryohydrat, welches einen Dampfdruck von 21·15 cm hat. Folgende dreiphasigen Gebilde mit einer Freiheit, die p-t-Kurven geben, sind dort ausserdem vorhanden.

1. Eis, Hydrat und Gas. Die Kurve ist der Dampfdruckkurve eines hydratischen Salzes ganz ähnlich, nur dass das Schwefeldioxyd die Rolle des Krystallwassers spielt. Sie steigt demgemäss langsam mit steigender Temperatur an, und Roozeboom giebt für sie folgende Daten:

Temp.	Druck
— 2·6°	21·15 cm
— 3·0	20·65
— 4·0	19·35
— 6·0	17·7
— 8·0	16·0
— 9·5	15·0

2. Eis, Lösung, Gas. Dies ist die Gefrierpunktskurve der bei verschiedenen Drucken gesättigten Lösungen. Da bei steigendem Druck die Lösung reicher an Gas wird, also niedrigere Gefriertemperaturen aufweist, so läuft die Kurve von — 2·6° nach höheren Temperaturen abwärts.

3. Eis, Hydrat, Lösung. Die Kurve ist einer Schmelzdruckkurve ähnlich, indem bei steigendem Druck die (unter Volumverminderung erfolgende) Umwandlung von Eis plus Hydrat in die Lösung stattfindet.

[1]) Recueil 4, 66. 1885.

Die Kurve steigt steil aufwärts und muss sich nach links neigen, weil höheren Drucken niedrigere Temperaturen (wie beim Eis) entsprechen.

4. Die letzte Kurve ist die bereits bekannte Hydrat, Lösung, Gas. Sie lässt sich wegen leichter Überkaltung in Bezug auf das Eis ziemlich weit über den vierfachen Punkt nach niederen Temperaturen und Drucken verfolgen, und läuft unterhalb der entsprechenden Kurve Hydrat, Eis, Gas. Die Werte sind:

Temp.	Eis, Hydrat, Gas	Lösung, Hydrat, Gas
— 2·6°	21·15 cm	21·15 cm
— 3·0	20·65	20·10
— 4·0	19·35	17·65
— 6·0	17·70	13·70

Unter — 6° trat Eis freiwillig auf.

Wir erhalten demgemäss, wenn wir Eis mit e bezeichnen, das in Fig. 199 dargestellte Bild.

In den Winkelräumen zwischen den Kurven finden sich nach der

Fig. 199.

Fig. 200.

oben gegebenen Regel die Phasenpaare verzeichnet, welche dort bestehen können. Da die Auseinandersetzungen über die möglichen Übergänge durchaus denen des vorigen Falles ähnlich sein würden, kann auf sie verzichtet werden.

Die Gesamtheit der von Roozeboom an den Gebilden aus Schwefeldioxyd und Wasser beobachteten Erscheinungen findet sich in Fig. 200 dargestellt. Doch ist das Bild offenbar noch nicht vollständig, da ein neuer vierfacher Punkt sich links oben ausbilden muss, wo die Phasen Eis und flüssige Säure zusammentreten können, und die Kurven VII und II sich schneiden.

193. **Ein scheinbarer Widerspruch.** Die Thatsache, dass der Dampfdruck der unbeständigen Form Lösung, Hydrat, Gas kleiner ist, als der beständigen Eis, Hydrat, Gas, erscheint auffallend, da sie im Widerspruch zu dem allgemeinen Gesetze für Gleichgewichte erster Ordnung steht, welches für die beständige Form den kleineren Dampfdruck verlangt (S. 437). Die Lösung des Widerspruchs ist in folgendem zu suchen.

Das erwähnte Gesetz ist ein Ausdruck dafür, dass bei der Umwandlung der weniger beständigen Form in die beständigere Energie in irgend welcher Gestalt (z. B. als Volumenergie) der ersten entzogen werden kann. Der Werth dieser Energie ist für ein Mol (des Dampfes) gleich $RT \ln \frac{p_1}{p_2}$, wo p_1 sich auf die beständigere Form bezieht, und damit der Ausdruck positiv ist, muss notwendig $p_1 > p_2$ sein. Im vorliegenden Falle haben wir es aber mit zwei Gasen, Schwefeldioxyd und Wasserdampf zu thun, die beide ihren Druck ändern. Bezieht sich p_1 und p_2 auf Schwefeldioxyd, p_3 und p_4 auf Wasser, so ist zu verlangen, dass der Ausdruck $RT \ln \frac{p_1}{p_2} + x\,RT \ln \frac{p_3}{p_4}$ positiv ist, wo x die Wassermenge auf ein Mol Schwefeldioxyd ist, oder dass $\frac{p_1 p_3^x}{p_2 p_4^x}$ grösser als Eins ist. Die beobachteten Drucke sind die beiden Summen $p_1 + p_3$ und $p_2 + p_4$, und es ist ganz wohl möglich, dass $p_1 + p_3 < p_2 + p_4$ ausfällt, während gleichzeitig $p_1 p_3^x > p_2 p_4^x$ ist. Im vorliegenden Falle ist also zu erwarten, dass, obwohl der Druck des Schwefeldioxyds (welcher den grössten Teil des Gesamtdruckes ausmacht) in der beständigeren Form (Eis, Hydrat, Dampf) grösser ist, als in der unbeständigeren (Lösung, Hydrat, Gas), der des Wasserdampfs kleiner ist, und zwar in einem grösseren Verhältnis, als der des Dioxyds grösser ist.

In der That ist eine solche Beziehung sehr wohl möglich, wenn auch eine Messung nicht vorliegt. Sie verlangt, dass die verhältnismässige Abnahme des Dampfdruckes des Eises (denn der Wasserdampfdruck eines Gebildes, in welchem Eis vorhanden ist, muss gleich dem des Eises bei der betreffenden Temperatur sein) genügend mehr beträgt, als die Abnahme des Wasserdampfdruckes in der jeweils mit dem Hydrat im Gleichgewicht stehenden Lösung mit fallender Temperatur. Da nun die mit dem festem Hydrat im Gleichge[illegible]sung mit fallender Temperatur ärmer an gelöstem S[illegible] so wird die Dampfdruckverminderung des Wasser[illegible] Stoff

mit fallender Temperatur geringer, d. h. die Dampfdruckkurve des Wassers verläuft hier flacher, als die des reinen Wassers, und also a fortiori flacher, als die des Eises. Dies entspricht aber gerade dem, was zu erwarten war.

Die hier gegebenen Erörterungen führen zu bestimmten Schlüssen über die den genannten Reaktionen entsprechenden Wärmetönungen. Doch soll der Gegenstand nicht weiter verfolgt werden, da noch keine Messungen der Wasserdampfdrucke vorliegen, und daher auch nichts über die Grösse x bekannt ist.

Auch durch eine Betrachtung, die sich auf die möglichen Umwandlungen bezieht, kann man sich davon überzeugen, dass die erwähnte Dampfdruckbeziehung nicht nur keinen Widerspruch enthält, sondern notwendig ist. Wenn die unbeständigere Form Lösung, Hydrat, Gas einen kleineren Dampfdruck hat, als die beständigere Eis, Hydrat, Gas, so muss sich durch isotherme Destillation die erste in die zweite verwandeln. Nun besteht der Dampf grösstenteils aus Schwefeldioxyd und enthält weniger Wasser, als eine der anderen Phasen. Durch Verlust von Schwefeldioxyd wird das beständige Gebilde Eis, Hydrat, Gas sich so ändern, dass das Hydrat sich vermindert und das Eis sich vermehrt. Das andere Gebilde Lösung, Hydrat, Gas wird durch Aufnahme von Schwefeldioxyd Lösung verlieren und Hydrat bilden. Geht der Vorgang zu Ende, so ist schliesslich die Lösung verschwunden, während Eis und Hydrat übrig geblieben sind, d. h. es hat sich die beständige Form durch die isotherme Destillation gebildet, und die Dampfdrucke müssen sich wie gefunden verhalten, damit ein solcher Vorgang eintreten kann.

Wäre das Wasser der vorwiegende Bestandteil des Dampfes, so müsste umgekehrt das beständigere Gebilde den kleineren Dampfdruck haben, da sonst die isotherme Destillation die unbeständigere Form vermehren würde. Es hängt also vom Molenbruch der beiden Phasen veränderlicher Zusammensetzung ab, in welchem Sinne der Unterschied des Gesamtdruckes liegen muss, und damit gelangen wir auf die oben gegebene allgemeine Auseinandersetzung zurück.

194. **Chlorhydrat.** Die ersten Messungen des Dissociationsdruckes des Chlorhydrats wurden von Isambert[1]) unter der Voraussetzung ausgeführt, dass sich diese Verbindung ganz wie ein gewöhnlicher dissociierender oder verdampfender Stoff verhalte; es fehlte mit anderen Worten noch die Erkenntnis, dass ausser der Gasphase in diesem Falle zwei nicht

[1]) Comptes rendus 86, 481. 1878.

gasförmige Phasen erforderlich sind, um ein Gebilde mit einem Freiheitsgrade herzustellen. Indessen geht aus der Versuchsbeschreibung hervor, dass thatsächlich zwei andere Phasen vorhanden waren, nämlich neben dem Chlorhydrat eine mit Chlor gesättigte wässerige Lösung. Unter diesen Bedingungen stellt sich, wie Isambert durch verschiedene Versuche feststellte, in der That ein ganz bestimmter Dissociationsdruck ein, der mit steigender Temperatur zunimmt[1]). Die Messungen ergaben:

0°	23·0 cm	8·8°	72·2 cm
3·3	37·5	9·1	77·6
3·6	40·0	9·5	79·3
5·0	48·1	10·1	83·2
5·7	53·0	11·0	95·0
5·9	54·5	11·5	101·5
6·6	57·1	11·7	103·2
7·2	59·5	12·9	124·5
7·6	64·4	14·5	140·0
8·0	67·1		

Die gewöhnliche Zersetzung des Chlorhydrats bei 9° tritt deshalb ein, weil bei dieser Temperatur der Dissociationsdruck gleich einer Atmosphäre wird.

Von Le Chatelier[2]) ist dann hervorgehoben worden, dass die Drucklinie sich aus zwei Zweigen zusammensetzt.

Untersucht man den Druck bei fallenden Temperaturen, so zeigt sich zuerst eine regelmässige Abnahme, die bis — 7° andauern kann; dann steigt der Druck plötzlich, nimmt wieder ab, und bleibt einige Centimeter über dem früheren Werte stehen. Erwärmt man nun langsam, so beobachtet man eine neue Drucklinie, die oberhalb der früheren verläuft, und diese bei — 1° schneidet.

Die Erklärung ergiebt sich daraus, dass man zuerst den Druck beobachtet, der zum Chlorhydrat neben überkalteter wässeriger Chlorlösung gehört. Bei — 4° bis — 7° tritt die Erstarrung des Wassers ein, und es stellt sich das andere Gleichgewicht Chlor, Chlorhydrat, Eis ein, welches einen grösseren Druck des Chlors aufweist. Der Schnittpunkt beider Kurven bei — 1° ist der Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit gesättigtem Chlorwasser.

---

[1]) Die Ausführung der Messungen mit einem Quecksilbermanometer wurde dadurch ermöglicht, dass über das Quecksilber eine Schicht Schwefelsäure gegossen wird. Unter diesen Umständen wirkt das Chlor nur sehr langsam auf das Quecksilber ein.

[2]) Comptes rendus **99**, 1074. 1884.

Der Winkel zwischen beiden Kurven lässt sich nach den für den einfacheren Fall der Verdampfung der festen und der flüssigen Form, oder allgemein zweier hylotroper Formen eines Stoffes dargelegten Beziehungen aus dem Unterschiede der Reaktionswärmen, je nachdem sich das Chlorhydrat aus Wasser und Chlor, oder aus Eis und Chlor bildet, berechnen. Aus dem Winkel beider Kurven ergiebt sich 14·3 K; die Schmelzwärme von $10H^2O$ (Le Chatelier nimmt die Zusammensetzung des Hydrats zu $Cl^2 + 10H^2O$ an) beträgt 18·6 K.

Den vorhandenen Unterschied führt Le Chatelier auf die Schwierigkeit zurück, die Dissociationsdrucke bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen; doch liegt hier noch eine Vernachlässigung vor. Die Bildung des Chlorhydrats aus flüssigem Wasser erfolgt nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer gesättigten Lösung von Chlor, während sie im Falle der Bildung aus Eis mit reinem Eis erfolgt. Daher ist im ersten Falle die Wärmemenge abzuziehen, welche sich entwickelt, wenn das zur Chlorhydratbildung erforderliche Wasser zuerst mit Chlor gesättigt wird.

Vom Standpunkte der Phasenlehre hat dann Roozeboom[1]) den gleichen Fall behandelt. Er fand die Drucke für das Gleichgewicht Hydrat, Lösung, Gas etwas kleiner, als Isambert sie gefunden hatte, nämlich:

Temp.	Druck	Temp.	Druck
0·0°	24·9 cm	9·0°	70·1 cm
2·0	32·0	10·0	79·7
4·0	39·8	12·0	99·2
6·0	49·6	14·0	124·0
8·0	62·0	16·0	152·2

Steigert man den Druck weiter, so kann man das Gleichgewicht bis zu 28·7° hinauf verfolgen; hier tritt flüssiges Chlor als neue Phase auf, und das Beständigkeitsgebiet des Chlorhydrats hat ein Ende. Messungen des Druckes bis zu diesem Punkte hat Roozeboom nicht angestellt, sondern nur die „kritische Zersetzungstemperatur" d. h. den neuen vierfachen Punkt des Chlorhydrats durch langsame Erwärmung eingeschmolzener Proben ermittelt.

Der Gehalt an Chlor in der wässerigen Lösung, die mit dem festen Hydrat im Gleichgewicht steht, nimmt mit steigender Temperatur ab. Roozeboom fand folgende Zahlen:

Temp.	Gehalt in Prozenten
0°	0·505
3·0	0·611
6·0	0·709

[1]) Recueil **3**, 59. 1884.

Temp.	Gehalt in Prozenten
9·0°	0·900
12·5	1·10
20·0	1·82
28·5	3·50

Umgekehrt nimmt der Gehalt einer bei bestimmtem Druck gesättigten Chlorlösung wie gewöhnlich bei Gaslösungen mit steigender Temperatur ab; so wurde für Atmosphärendruck folgende Zusammensetzung der Lösungen gefunden:

Temperatur	6·0°	9·0°	12·0°
Gehalt in Prozenten	1·07	0·93	0·87

Unterhalb 6° entstand das Hydrat freiwillig, so dass die Versuche nicht weiter nach unten fortgesetzt werden konnten[1]).

Für die Zusammensetzung des Chlorhydrats nimmt Roozeboom auf Grund seiner Analysen die Formel $Cl^2 \cdot 8H^2O$ an.

Angeregt durch die Arbeit von Le Chatelier hat Roozeboom[2]) dann die beiden Gleichgewichtskurven mit gesättigter Lösung oder Eis neben dem festen Hydrat und dem Dampfe genauer untersucht und insbesondere den von Le Chatelier auf —1° angegebenen vierfachen Punkt auf —0·24° bestimmt. Die Überkaltung konnte er nicht unter —3° bringen; die zu beiden Kurven gehörigen Drucke und Temperaturen sind:

Temp.	Druck	
	Lösung	Eis
0°	25·2 cm	—
—0·24	24·4	24·4 cm
—1·0	22·3	23·4
—2·0	20·0	22·3
—3·0	18·3	21·3
—4·0	—	20·3
—6·0	—	18·5
—8·0	—	16·9
—10·0	—	15·6

Auch in diesem Falle hat das beständigere Gebilde nicht den kleineren, sondern den grösseren Druck. Es lassen sich daher dieselben Betrachtungen anstellen, wie im Falle des Schwefeldioxyds.

---

[1]) Roozeboom erklärt hieraus die Angabe älterer Autoren, dass das Chlor in der Nähe von 8° ein Maximum der Löslichkeit besitze. Es handelt sich um den Durchschnitt zweier verschiedener Kurven: der für das Gleichgewicht mit dem festen Hydrat und der der Sättigung unter Atmosphärendruck. In der ersten nimmt der Chlorgehalt der Lösung mit steigender Temperatur zu, in der zweiten ab, und daraus ist die Vorstellung eines Löslichkeitsmaximums entstanden.

[2]) Recueil 4, 69. 1886.

Beim Chlor finden sich demnach, wie beim Schwefeldioxyd, zwei vierfache Punkte. Bei — 0·24° bestehen die Phasen Eis, Hydrat, Dampf und Lösung nebeneinander, bei 28·7° beginnt flüssiges (wasserhaltiges) Chlor als neue Phase aufzutreten, neben welcher Lösung, Dampf und Hydrat besteht.

Die Zahlen sind merklich kleiner, als bei Le Chatelier, und Roozeboom vermutet, dass die letzteren durch die Anwesenheit von Luft im Apparate beeinflusst worden sind.

195. **Bromhydrat.** Ähnliche Versuche hat Roozeboom mit Brom angestellt[1]), für welches er folgende Zahlen fand. Der Dampfdruck des reinen Broms war:

Temp.	Druck	Temp.	Druck
0·13°	6·2 cm	20·6°	17·2 cm
1·8	6·73	22·65	19·0
4·0	7·73	25·05	21·2
4·95	8·2	29·8	25·9
5·95	8·65	34·7	31·4
7·90	9·5	39·6	37·8
9·95	10·4	45·6	47·8
12·55	11·9	49·8	55·3
16·40	13·9	54·7	65·8
18·15	15·25	59·5	76·8

Für Brom, das mit seiner wässerigen Lösung im Gleichgewicht war, wurde gefunden:

Temp.	Druck
2·0°	7·6 cm
3·95	8·3
4·95	8·8
5·95	9·2
6·95	9·6
7·95	10·1
12·50	12·4
15·90	14·6

Die Zahlen sind höher, als die für reines Brom, entgegen dem, was für Schwefeldioxyd beobachtet worden war. Es rührt dies einerseits von der sehr geringen Löslichkeit des Wassers in Brom her, wodurch dessen Dampfdruckverminderung entsprechend gering bleibt, andererseits addiert sich der Druck des Wasserdampfes zu dem des Broms, und dessen Betrag übertrifft den jener Verminderung.

In der Nähe von 0° bildet sich das Bromhydrat, welches bis etwa 6·2° bestehen kann; darüber hinaus zerfallen die Krystalle plötzlich in

[1]) Recueil **3**, 73. 1885.

eine Art Emulsion aus Wasser und Brom, welche nur langsam sich in zwei Schichten trennt. Die Drucke für das Gleichgewicht Hydrat, Lösung und Dampf sind:

Temp.	Druck
0·4°	5·05 cm
2·0	5·7
3·0	6·35
4·1	7·3
5·0	8·1
5·5	8·5
5·9	8·95
6·2	9·3

Der Druck von 9·3 cm bleibt während der Zersetzung des Hydrats konstant; darüber hinaus tritt flüssiges Brom auf, und es beginnt ein neues Gleichgewicht.

Die Zusammensetzung der wässerigen Lösung, die mit flüssigem Brom im Gleichgewicht ist, wurde gefunden:

Temp.	Gehalt in %	Lösung neben Hydrat
0·0°	4·05	2·32
3·0	3·80	2·97
5·0	3·60	—
6·0	—	3·50
10·0	3·327	—

Auch hier nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab.

Die letzte Spalte giebt den Gehalt der Lösungen, die mit dem festen Hydrat im Gleichgewicht sind. Die Zahlen sind kleiner, und beide Kurven schneiden sich in dem vierfachen Punkte bei 6·2° und 9·3 cm Druck, wo Hydrat, Lösung, flüssiges Brom und Dampf im Gleichgewicht sind.

Die Zusammensetzung des Hydrats drückt Roozeboom durch die Formel $Br^2.10H^2O$ aus.

Auch beim Brom konnten die beiden Zweige der Kurve beim unteren vierfachen Punkte nebeneinander verfolgt werden[1]), indem eine ziemlich starke Überkaltung der wässerigen Lösung möglich war. Die erhaltenen Zahlen sind:

	Druck in cm	
Temp.	Lösung	Eis
0°	4·5	—
—0·30	4·3	4·3
—1·0	4·0	4·1
—2·0	3·5	3·9
—3·0	3·1	—

[1]) Recueil 4, 71. 1886.

Temp.	Druck in cm Lösung	Eis
— 4·0°	2·7	3·5
— 5·0	2·35	—
— 6·0	—	3·1
— 8·0	—	2·8
— 10·0	—	2·5

Wie in den früheren Fällen sind auch hier zwei vierfache Punkte ·handen, welche bei — 0·3° und + 6·2° liegen und deren charakte- tische Phasen Eis und flüssiges Brom sind.

196. **Die Hydrate des Chlorwasserstoffs.** Chlorwasserstoff bildet ch Pierre und Puchot[1]) bei — 18° und darunter ein Hydrat von der ısammensetzung $HCl.2H^2O$. Roozeboom[2]) hat zunächst die Löslich- ;it des Chlorwasserstoffs bei niederen Temperaturen untersucht und ;funden:

Temp.	Druck	HCl	Temp.	Druck	HCl
0°	76 cm	0·842	— 21·0°	32·6 cm	0·866
— 5·1	75·9	0·869	— 19·0	49·1	0·9066
— 10·1	76·9	0·899			
— 15·1	75·9	0·934	— 19·0	104·2	1·020
— 18·1	75·4	0·956	— 18·0	110·6	1·023
— 21·1	74·8	0·982	— 17·0	114·0	1·019

Die Zahlen bedeuten Teile Chlorwasserstoff auf einen Teil Wasser.

Aus diesen Zahlen wurden die Werte interpoliert, welche sich für en Gehalt der Lösung im System Hydrat, Lösung und Dampf ergeben.

Temp.	Druck	HCl
— 23·8°	—	0·842 cm
— 21·0	33·4	0·868
— 19·0	58·0	0·926
— 18·0	90·0	0·984
— 17·7	107·3	1·014

Die Konzentration der Gleichgewichtslösung nimmt somit schnell it steigender Temperatur zu.

Die Drucke für das Gleichgewicht Hydrat, Lösung, Dampf waren:

Temp.	Druck
— 23·4°	19·4 cm
— 21·8	27·4
— 20·5	37·6
— 20·05	41·9
— 19·2	53·4
— 18·8	62·8

[1]) Comptes rendus **82**, 45. 1876.
[2]) Recueil **3**, 84. 1885.

Temp.	Druck
— 18·6°	68·1 cm
— 18·2	79·1
— 18·05	89·3
— 17·83	99·0
— 17·7	108·0

Bei — 17·7° hat die Lösung die gleiche Zusammensetzung, wie das Hydrat, und Roozeboom glaubte anfangs, dass diese Temperatur auch die höchste wäre, bei welcher das Hydrat bestehen kann. Indessen überzeugte er sich, dass unter Fortlassung der Gasphase viel höhere Temperaturen erreicht werden können, und er giebt für das Gleichgewicht Hydrat, Lösung, flüssiger Chlorwasserstoff die folgende Reihe:

Temp.	Druck in Atm.
— 17·2°	10
— 16·6	15
— 15·6	25
— 14·8	50
— 13·8	100
— 13·0	150
— 12·5	200

197. **Die Hydrate des Bromwasserstoffs.** Die mannigfaltigsten und am eingehendsten untersuchten Verhältnisse liegen bei den Hydraten des Bromwasserstoffs vor, mit deren Entzifferung die Bedeutung der Phasenlehre und für die Auffassung der verwickelteren Gleichgewichte zuerst zu Tage trat. Roozeboom ist wiederholt auf die hier vorliegenden Erscheinungen zurückgekommen, bis es ihm gelungen war, sie alle in richtiger Weise zu erfassen[1]).

Fig. 201.

Die möglichen Phasen sind hier neben Dampf und Lösung flüssiger Bromwasserstoff und zwei feste Hydrate, $HBr + 2H^2O$, welches schon bekannt war, und ein anderes Hydrat $HBr + H^2O$, welches neu war und durch sein dem bekannten Hydrat gleiches Aussehen das richtige Verständnis erschwerte. Die ausserdem noch mögliche Phase Eis kann neben der sehr konzentrierten Lösung erst bei so niedrigen Temperaturen bestehen, dass die Verhältnisse nicht untersucht wurden.

Die Gesamtheit der beobachteten Gleichgewichte ist in Fig. 201

[1]) Rec. Pays-Bas **4**, 102, 188, 331; ib. **5**, 323, 351, 363; ib. **6**, 374. — Zusammengefasst in Zeitschr. f. phys. Chemie **2**, 454. 1888.

uck-Temperaturkoordinaten dargestellt. Die Bedeutung der Linien e folgende.

AFB stellt das Gleichgewicht zwischen Lösung, dem festen Bihydrat lem Dampfe dar. Beginnt man bei A, so steigt Druck und Temır gleichzeitig, wobei die Lösung wegen der Druckzunahme mehr :omwasserstoff gewinnt, als sie durch die Temperaturerhöhung ver- so dass ihre Konzentration mit steigenden Werten von Druck und eratur wächst. Dies geht bis F, wo die Lösung die gleiche Zuensetzung hat, wie das Hydrat. Von dieser Stelle ab wird die rückläufig, weil die Lösung mehr Bromwasserstoff enthält, als das ıt und der Druck nimmt zu, die Temperatur aber ab. Da um die lieser Untersuchungen trotz der bereits lange vorliegenden Arbeit 'faundler und Schnegg (S. 817) über die Schwefelsäurehydrate, wo rste derartige Lösungslinie beobachtet worden war, die Kenntnis ichtige Auffassung dieser Verhältnisse noch nicht entwickelt war, so ete das unerwartete Auftreten eines solchen Falles anfangs grosse ıerigkeiten, die aber durch die gemeinsamen Bemühungen von van Waals und Roozeboom vollständig überwunden wurden. Dieser ɛann somit als der erste gelten, an dem die Verhältnisse der rückeen Lösungslinien vom Standpunkte der Phasenlehre erfasst und legt worden sind.

Die beobachteten Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle wieder-en, in welcher unter p die Drucke in cm Quecksilber, unter c die ɜntrationen des Bromwasserstoffs auf einen Teil Wasser, unter x Iole HBr auf $2H^2O$ angegeben sind.

t	p	c	x
— 25°	0·1 cm	1·755	0·78
— 21·8	1 „	—	—
— 18·9	3 „	1·855	0·84
— 16·8	6 „	—	—
— 14·6	12 „	2·000	0·891
— 13·0	22 „	—	—
— 12·4	28 „	—	—
— 12·0	34 „	2·138	0·952
— 11·6	44 „	—	—
— 11·3	52·5 „	2·244	1·0*
— 11·5	1 Atm.	2·352	1·048
— 12·0	1¼ „	2·430	1·083
— 12·6	1½ „	2·486	1·107
— 13·3	1¾ „	—	—
— 14·0	2	2·638	1·175
— 14·8	2¼ „	—	—
— 15·5	2½ „	2·750	1·225

Während also die Drucke beständig steigen, nimmt die Temperatur erst zu und dann wieder ab. Das Maximum liegt bei — 11·3° und x = 1 und ist mit einem Stern bezeichnet. Zwischen — 11·3° und — 15·5° gehören zu jeder Temperatur zwei gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Drucke.

Da die allgemeinen Verhältnisse solcher rückläufiger Lösungslinien bereits früher (S. 818) dargelegt worden sind, braucht auf sie hier nicht noch einmal eingegangen zu werden.

Im Punkte F verhält sich das Bromhydrat wie ein einheitlicher Stoff beim Schmelzen. Auch kann man diesen Schmelzpunkt leicht beobachten, da der Druck des Gases hierbei nur 52·5 cm, also weniger als eine Atmosphäre beträgt.

Schliesst man die Gasphase aus, so kann man eine Schmelzdrucklinie erhalten, die der eines einfachen Stoffes vollkommen ähnlich ist. Die zusammengehörigen Drucke und Temperaturen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

p	t
³/₄ Atm.	— 11·3°
25 „	— 11·0
50 „	— 10·6
100 „	— 9·8
200 „	— 8·5

Da das Volum beim Schmelzen zunimmt, so steigt die Temperatur gleichzeitig mit dem Druck. Roozeboom hat die Schmelzwärme und Volumzunahme hierbei bestimmt, und aus seinen Messungen nach der bekannten Formel den Temperaturkoëffizienten zu 0·0135°/Atmosphäre berechnet. Aus der Tabelle folgt im Mittel 0·0142.

In der Fig. 201 ist diese Linie durch FY dargestellt. Da sie keine univariante Linie eines binären Gleichgewichtes ist, sondern eine solche eines Gleichgewichtes erster Ordnung, so gehört sie eigentlich nicht in die Zeichnung und ist zum Unterschiede von den anderen Linien punktiert angegeben.

In B ist ein vierfacher Punkt, in welchem die folgenden Phasen nebeneinander bestehen: Dampf, Lösung, festes Bihydrat und festes Monohydrat. Dementsprechend treffen dort drei weitere univariante Linien ein. CB enthält die Phasen Monohydrat, Bihydrat und Dampf. Die Linie ist somit vergleichbar der Dampfdrucklinie über zwei festen Salzhydraten und enthält keine flüssige Phase. Die beobachteten Werte sind:

t	p	t	p
— 28·5°	76 cm	— 20°	131 cm
— 26	85	— 18	156
— 24	96	— 16	184
— 22	111	— 15·5	195

Die Linie BL stellt die Gleichgewichte zwischen dem Monohydrat, er Lösung und dem Dampfe dar, hat also für das Monohydrat dieelbe Bedeutung, wie AB für das Bihydrat. Die Linie hat den geröhnlichen Verlauf, weil die Lösungen alle weniger Bromwasserstoff nthalten, als das Hydrat. Die beobachteten Werte sind:

t	p	c	t	p	c
— 15·5°	2½ Atm.	2·75	— 7·2°	6 Atm.	3·11
— 14·8	2¾	—	— 5·8	7	3·25
— 14·0	3	2·79	— 4·7	8	3·40
— 11·0	4	2·90	— 4·0	9	—
— 8·7	5	3·00	— 3·3	10½	3·75

Die Linie BZ endlich stellt die Gleichgewichte zwischen den beiden Hydraten und der Lösung ohne Dampf dar, ist also einer Schmelzdrucklinie vergleichbar. Sie ist nicht eingehender untersucht worden; doch ist bekannt, dass sie ein wenig nach rechts geneigt sein muss, da bei ler Schmelzung des Hydratgemisches sich das Volum vergrössert.

Die Linie BL endet bei L in einem neuen vierfachen Punkte, da ort als neue Phase flüssiger Bromwasserstoff (der eine Spur Wasser elöst enthält) auftritt. Die dort vorhandenen Phasen sind demnach lonohydrat, flüssiger Bromwasserstoff, Lösung und Dampf, und daraus giebt sich die Beschaffenheit der anderen Linien, die in diesen Punkt ünden.

DL stellt das Gleichgewicht zwischen flüssigem Bromwasserstoff, stem Monohydrat und Dampf dar. Sie ist nicht eingehender untercht worden.

Dasselbe gilt für die Linie LF, in welcher als Phasen beide Flüssigiten: Wasser gesättigt mit Bromwasserstoff, und Bromwasserstoff gettigt mit Wasser, neben Dampf bestehen.

LX ist endlich wieder eine Schmelzdrucklinie, nur dass hier der ste Stoff, das Monohydrat, in die beiden eben genannten Flüssigkeiten rfällt. Der Druckeinfluss ist ziemlich beträchtlich:

t	p	t	p
— 3·3°	10½ Atm.	— 1·6°	100 Atm.
— 2·9	25	— 0·9	150
— 2·4	50	— 0·3	200
— 2·0	75	+ 0·3	250

198. **Ammoniakverbindungen des Bromammoniums.** Einen weiteren Fall des binären Gleichgewichtes beobachtete B. Roozeboom[1]) bei der Untersuchung der Verbindungen, welche das Ammoniak mit Bromammonium bildet. Diese sind von Troost[2]) entdeckt worden, welcher feststellte, dass es deren zwei giebt: eine bis zu höheren Temperaturen feste A von der Formel $NH^4Br.NH^3$ und eine unterhalb 6° feste B von der Formel $NH^4Br.3NH^3$. Roozeboom bestätigte zunächst die Bildung der beiden Stoffe; die Aufnahme des Ammoniaks erfolgt ziemlich langsam und es entsteht zuerst eine zusammenhängende Masse von A. Setzt man die Einwirkung des Ammoniaks unter 6° fort, so bildet sich eine Flüssigkeit, obwohl sich festes B unter diesen Umständen ausscheiden könnte. Es ist dies ein weiteres interessantes Beispiel für die bevorzugte Bildung der metastabilen Form unter den Umständen, unter denen sich die stabile bilden könnte.

Fig. 202.

Die Flüssigkeit nimmt weiter Ammoniak auf, und zeigt eine je nach der Temperatur und dem Drucke wechselnde Zusammensetzung, entsprechend der zweifachen Freiheit des zweiphasigen Gebildes. Sie bleibt überkaltet bis zu —12°, ohne freiwillig zu erstarren. Durch Reibung der Glaswand kann man bis 0° hinauf Erstarrung, d. h. Ausscheidung von festem A und B bewirken.

Die Gesamtheit der gemachten Beobachtungen ist in der Fig. 202 zusammengefasst. Bezeichnet man die hier möglichen Phasen mit nachstehenden Buchstaben:

S = NH^4Br, Bromammonium,
A = $NH^4Br + NH^3$, feste Monoverbindung,
B = $NH^4Br + 3NH^3$, feste Triverbindung,
F = Flüssigkeit, aus Bromammonium und Ammoniak in wechselnden Verhältnissen zusammengesetzt,
D = Dampf, wesentlich Ammoniak,

so kann man aus der Figur die Gleichgewichtsverhältnisse unmittelbar ablesen.

Zunächst liegt unten die Linie ASD vor, in welcher die beiden festen Phasen Bromammonium und Monoverbindung mit Ammoniakgas

[1]) Rec. Pays-Bas **4**, 355. 1885; ib. **5**, 381. 1886.
[2]) Comptes rendus **88**, 94. 1878 und **92**, 716. 1881.

im Gleichgewichte sind. Ein Durchschnitt dieser Linie mit einer anderen ist nicht beobachtet worden, wiewohl ein solcher bei etwas höheren Temperaturen und Drucken mit der Linie AFD zu erwarten ist. Dort würde sich ein vierfacher Punkt ausbilden, in welchem Flüssigkeit neben den beiden festen Phasen aufträte, also ein Knickpunkt zu beobachten wäre. Der Punkt wäre ganz analog dem Schmelzen eines Gemisches von Glaubersalz und Anhydrid bei 32·4°.

Dann folgt bei niedrigen Temperaturen die Linie ABD, wo die beiden Verbindungen neben Ammoniakgas bestehen; es ist wieder eine Dampfdrucklinie ohne flüssige Phase. Sie endet bei P in einem vierfachen Punkte, in welchem zu den genannten drei Phasen noch Flüssigkeit tritt, also wieder eine scheinbare Schmelzung, vergleichbar der eben geschilderten, eintritt. Von den vier Linien, die in diesem Punkte zusammenstossen, sind nur drei gezeichnet; die vierte, eine Schmelzdrucklinie mit den Phasen ABF, ist nicht untersucht worden.

Die Linie AFD stellt das Gleichgewicht der Verbindung A mit der Flüssigkeit, die man als eine gesättigte Lösung von A in B bezeichnen kann, dar. Sie lässt sich weit über den vierfachen Punkt hinaus rückwärts verfolgen, da sich die Lösung, wie oben angegeben, in Bezug auf B weitgehend übersättigen lässt. Diese metastabile Verlängerung ist in der Figur gestrichelt angegeben.

Von Interesse ist die oberste Linie BFD, welche die gesättigte Lösung von B in A darstellt; der Durchschnitt dieser Linie mit der vorerwähnten entspricht einigermassen einem kryohydratischen Punkte. Wir haben es wieder mit einer rückläufigen Linie zu thun: bei R hat die Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung, wie der feste Stoff, nämlich $NH^4Br + 3NH^3$ und dieser lässt sich hier zu einer gleichzusammengesetzten Flüssigkeit schmelzen, wie ein einheitlicher Stoff. Darüber hinaus enthält die Flüssigkeit mehr Ammoniak, als die feste Verbindung, und die Temperatur des Gleichgewichtes sinkt, während der Druck steigt. Da um die Zeit jener Untersuchung die rückläufigen Gleichgewichtslinien noch fremdartig waren, so hat auch die Aufklärung dieser Verhältnisse einige Schwierigkeit gemacht.

Die Koordinaten der charakteristischen Punkte sind: für den vierfachen Punkt P die Temperatur 6·6° und der Druck 79·5 cm Quecksilber; für den Umkehrpunkt R 8·7° und 110 cm.

199. **Die Chloride des Jods.** Die von Stortenbecker[1]) festgestellten Verhältnisse der Chlorjodverbindungen geben ein sehr vollständiges

[1]) Rec. Pays-Bas **6**, 152. 1888; Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, 2. 1889.

Beispiel der Gleichgewichte zweiter Ordnung. Es sind drei feste Verbindungen vorhanden; zwei davon haben die Zusammensetzung JCl und sind isomer, und zwar monotrop, so dass über das ganze bekannte Gebiet die eine der beiden Formen metastabil oder labil ist. Sie sollen mit α und β unterschieden werden; β ist die unstabile Verbindung. Die dritte, feste Verbindung hat die Formel JCl_3. Die Schmelzpunkte sind 27·2°, 13·9° und 101°; während sich die ersteren unter gewöhnlichem Druck beobachten lassen, erfordert der letztere etwa 16 Atmosphären.

Flüssigkeiten lassen sich je nach dem Druck und der Temperatur von allen möglichen Verhältnissen zwischen reinem Chlor und reinem Jod herstellen.

Eine Übersicht der möglichen Zustände gewährt Fig. 203, in welcher Temperaturen und Zusammensetzungen gegeneinander ausgesetzt sind. Die Kurven stellen die univarianten Gleichgewichte dar. Die mit I bezeichnete Kurve lässt die mit festem Jod im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten übersehen. Sie beginnt mit dem Chlorgehalt x = 0, entsprechend dem Schmelzpunkt des reinen Jods bei 114°; mit zunehmendem Chlorgehalt fällt die Schmelztemperatur und lässt sich unter Überkaltung in Bezug auf festes JCl bis unter 0° verfolgen.

Fig. 203.

Sorgt man für die Anwesenheit von festem Jodmonochlorid in der Form α, so kann solches neben der Flüssigkeit und neben freiem Jod bei x = 0·66 und 7·9° bestehen. Dies ist also ein vierfacher und zwar ein eutektischer Punkt für die beiden festen Phasen Jod und Monochlorid neben Flüssigkeit und Dampf; eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung J + 0·66 Cl erstarrt bei dieser Temperatur vollständig zu einem Gemenge der beiden festen Stoffe, ohne ihre Temperatur zu ändern.

Wird die Menge des Chlors vermehrt, so steigt die Temperatur des Gleichgewichtes mit dem Monochlorid, nachdem Jod als feste Phase verschwunden ist. Die Flüssigkeit nähert sich immer mehr der Zusammensetzung der Verbindung und erreicht sie ($x = 1$) bei 27·2°, dem Schmelzpunkt des Monochlorids: Linie II. Der zwischen diesem Punkte und dem Durchschnitte mit der Jodkurve I belegene Teil kann als Kurve der durch Jodzusatz erniedrigten Erstarrungspunkte des Monochlorids aufgefasst werden, ebenso wie der nach oben belegene und mit III zum Durchschnitt kommende Teil als die durch Jodtrichloridzusatz bewirkte entsprechende Kurve. Bei II gehen beide Kurven ineinander über, und zwar stetig[1]).

Das Monochlorid kann also bei Temperaturen unter 27·2° mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein, von denen die eine mehr, die andere weniger Chlor enthält, als es selbst. Die letzteren lassen sich, wie erwähnt, bis 7·9° verfolgen; die ersteren nur bis 22·7°: der Chlorgehalt der Flüssigkeit ist dabei $J + 1{\cdot}19\,Cl$.

An dieser Stelle beginnt Jodtrichlorid aufzutreten, und wir haben an der eben bezeichneten Stelle wieder einen eutektischen Punkt, wo als feste Phasen neben der Flüssigkeit Monochlorid und Trichlorid bestehen; eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $J + 1{\cdot}19\,Cl$ erstarrt bei der unveränderlichen Temperatur von 22·7° vollständig zu einem Gemenge der beiden festen Stoffe. Diese Temperatur ist gleichzeitig die tiefste, bei welcher festes Trichlorid neben einer Chlorjodflüssigkeit stabil ist.

Von diesem Punkte aus gelangen wir auf die Kurve III, wenn der Chlorgehalt der Flüssigkeit weiter vermehrt wird. Da deren Zusammensetzung sich dabei der des festen Stoffes immer mehr nähert, so steigt wieder die Gleichgewichtstemperatur und erreicht bei 16 Atmosphärendruck mit 110° ihren höchsten Wert. Die Flüssigkeit hat dann dieselbe Zusammensetzung JCl_3, wie der feste Stoff, und wir haben einen zweiten Maximalpunkt.

Wird durch weitere Drucksteigerung der Chlorgehalt der Flüssigkeit über $x = 3$ hinaus vermehrt, so sinkt die Gleichgewichtstemperatur. Dieser Vorgang ist in der Fig. 203 nicht mehr zum Ausdruck gebracht. Er ist von Stortenbecker, doch ohne Messung der Drucke, bis zu einem Gehalt von 99·6 % Chlor in der Flüssigkeit und einer Temperatur von

[1]) Die Zeichnung (nach dem Original) lässt eher auf einen Knick an dieser Stelle schliessen; sie ist vielleicht der Ausdruck der damals noch bestehenden Unsicherheit über diesen Punkt.

30° verfolgt worden; sein Ende erreicht er beim Schmelzpunkt des reinen Chlors — 102°[1]).

Ausser diesen Kurven ist noch die Kurve IV, welche der β-Form des Monochlorids angehört, beobachtet worden. Diese Form entsteht freiwillig beim Abkühlen von Flüssigkeiten, die weniger als ein Verbindungsgewicht Chlor auf eines Jod enthalten. Lässt man solche langsam auf — 10° abkühlen, so erscheint es, wenn auch nicht immer. Bei Temperaturen unter — 10° geht es sicher freiwillig in die α-Form über; dort scheint also seine metastabile Grenze zu liegen. Doch sind auch bei höheren Temperaturen Ursachen thätig, welche seine Existenz beschränken; es lässt sich nicht länger, als einige Tage aufbewahren, und oberhalb 5° verwandelt es sich meist ziemlich bald in die beständige Form. Doch kann man es oft schnell erwärmen, ohne dass sofort Umwandlung eintritt.

In einer Flüssigkeit, die mehr Chlor enthält, als die Verbindung selbst, scheint sie viel weniger beständig zu sein.

Was nun die Kurve IV anlangt, so hat sie eine ganz ähnliche Gestalt, wie II, und es lässt sich über ihre Eigenschaften nur das gleiche sagen. Die eutektische Temperatur mit festem Jod liegt bei 0·9°, die Maximal- oder Schmelztemperatur bei 13·9°.

Vollständiger lassen sich alle Möglichkeiten übersehen, wenn man die entsprechende Zeichnung in Druck-Temperaturkoordinaten ausführt, wie dies schematisch in Fig. 204 geschehen ist. Jedem der univarianten Gebilde der vier T-x-Kurven entspricht eine Dampfdrucklinie, und diese schneiden sich in den vierfachen oder eutektischen Punkten. Dazu kommen noch die Kurven der beiden reinen Bestandteile.

In der Zeichnung ist OB die Dampfdrucklinie des reinen festen Jods, an die sich im Schmelzpunkt B die des flüssigen Jods BA ansetzt. Sie begrenzt das Feld nach unten, während es nach oben von der Dampfdrucklinie GH des festen und HK des flüssigen Chlors begrenzt ist. Zwischen beiden liegen alle Linien der Jodchloride.

Wir haben von unten gerechnet zuerst die Dampfdrucklinie des Gemenges von festem Jod und Monochlorid, die sich bei C in zwei Teile trennt. Bei weniger Chlor bleibt festes Jod neben einer chlorhaltigen Flüssigkeit, und wir haben die Linie CB. Je höher wir die Temperatur nehmen, um so weniger Chlor kann die Flüssigkeit neben festem Jod enthalten, und daher endet die Linie in B, dem Schmelzpunkt des reinen Jods.

[1]) Dazwischen muss es noch einen eutektischen Punkt für festes Trichlorid und festes Chlor geben.

Bei mehr Chlor gelangen wir von C aus dagegen auf die Linie CDE, in welcher Monochlorid neben der Flüssigkeit besteht. Vermehrtem Druck entspricht ein vermehrter Chlorgehalt; die Temperatur steigt aber nur bis x = 1, um von dort bei steigendem Druck zu sinken, bis bei E als neue Phase das Trichlorid erscheint.

In C sind somit vier Phasen gegenwärtig: festes Jod, Flüssigkeit, festes Monochlorid und Dampf; C ist demnach ein nonvarianter oder vierfacher Punkt. Von den vier Kurven, welche dort zusammentreffen

Fig. 204.

müssen, sind bereits drei erwähnt worden; die vierte, punktiert angedeutete entspricht der Verschiebung des Gleichgewichtes der beiden festen und der flüssigen Phase durch Druck, und ist nicht untersucht worden. Sie steigt fast senkrecht aufwärts, wie eine Eis-Wasser-Druckkurve, jedoch etwas nach rechts geneigt, weil hier beim Schmelzen eine Ausdehnung eintritt.

Nach E gelangen wir andererseits auf der Linie ME, welche das Gleichgewicht der beiden festen Phasen Mono- und Trichlorid mit Dampf darstellt. E ist wieder ein vierfacher Punkt, in welchem Monochlorid neben Trichlorid, Flüssigkeit und Dampf besteht. Von den beiden anderen Kurven, welche dort einmünden, geht fast senkrecht

nach oben wieder eine Schmelzdrucklinie ohne Dampf ab, die nicht untersucht worden ist. Ausserdem haben wir die Linie EF, welche dem Gleichgewicht des festen Trichlorids mit Flüssigkeit und Dampf entspricht.

Ausser diesen beobachteten vierfachen Punkten können wir noch einen weiteren in G erwarten, wo festes Chlor neben Trichlorid, flüssigem, etwas Jod enthaltendem Chlor und Chlorgas bestehen kann; sie ist bei sehr tiefen Temperaturen zu suchen. Von dort aus muss sich eine Dampfdrucklinie für das univariante Gebilde aus Flüssigkeit, Trichlorid und Gas erstrecken. Da es dieselbe Zusammenstellung ist, wie sie auf EF besteht, so muss sie stetig mit dieser Linie zusammenhängen, wie das in der Zeichnung durch die punktierte Linie GF angedeutet ist.

Diese Linie zeigt nicht nur die Eigenschaft, ein Temperaturmaximum (den Schmelzpunkt des Trichlorids) zu haben, sondern sie besitzt auch ein Druckmaximum. Dies kommt folgendermassen zu stande. Um den Chlorgehalt der Flüssigkeit zu vermehren, muss anfangs der Druck erhöht werden. Gleichzeitig fällt aber die Temperatur des Gleichgewichtes mit dem festen Trichlorid, wodurch die Verflüssigung des Chlors erleichtert wird. Die erforderliche Drucksteigerung wird also immer geringer, und schliesslich trägt der Einfluss der Temperaturerniedrigung so viel aus, dass keine Drucksteigerung mehr erforderlich ist, um den Chlorgehalt der Flüssigkeit zu vermehren. Darüber hinaus beginnt dann die Vermehrung des Chlorgehaltes unter Druckverminderung infolge der Temperaturerniedrigung.

An der Stelle des Druckmaximums muss die Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung haben, wie der Dampf.

In einer späteren Untersuchung[1]) ergänzte Stortenbecker seine älteren Messungen und erörtert einige unerledigt gebliebene Punkte.

Zunächst wurde die Thermochemie der Chlorjodverbindungen durch die nachstehenden Messungen ergänzt:

Molekularwärme von flüssigem	JCl	0·256 K
„ „ festem	JClα	0·134 „
„ „ „	JClβ	0·138 „
Molek. Schmelzwärme von	JClα	—26·58 „
„ „ „	JClβ	—22·66 „
Umwandlungswärme von β in α		2·03 „

Dass die Umwandlungswärme nicht gleich dem Unterschiede der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 183. 1892.

Schmelzwärmen ist, liegt an der Verschiedenheit der Molekularwärmen im festen und flüssigen Zustande und der Verschiedenheit der Schmelztemperaturen.

Ferner enthält die Arbeit Erörterungen und Messungen über die Verhältnisse beim Maximalpunkte und die Beziehung dieser Erscheinungen zum Raoultschen Gesetze. Da die Angelegenheit bereits (S. 813ff.) behandelt worden ist, so kann darauf verwiesen werden.

200. **Die Hydrate des Chlorcalciums.** Als typisches Beispiel für die möglichen Fälle der Verbindung und Lösung bei Salzhydraten hat Roozeboom[1]) das Chlorcalcium in möglichst weitem Umfange untersucht. Dabei wurden folgende wesentlichsten Ergebnisse erhalten.

Chlorcalcium bildet mit Wasser fünf verschiedene Hydrate: eines mit 6, zwei isomere mit 4, eines mit 2 und eines mit 1 Wasser; daneben ist auch noch das wasserfreie Salz neben der Lösung untersucht worden. Mit Hinzurechnung des Eises liegen also sieben verschiedene feste Phasen vor. Wie in den anderen bisher untersuchten Fällen wurden vierfache Punkte nur aus zwei festen, einer flüssigen und der Dampfphase beobachtet; die flüssige Phase war immer die gesättigte Lösung. Roozeboom hat insgesamt sieben solche vierfache Punkte ermittelt und gekennzeichnet.

Fig. 205 giebt einen Überblick über die möglichen Gleichgewichtszustände der Chlorcalciumlösungen neben festen Phasen in den Koordinaten Zusammensetzung und Temperatur; dabei ist, um die Analogie mit den später zu erörternden Dampfdrucken zu wahren, die Salzmenge (gerechnet auf eine konstante Wassermenge gleich 100) von oben nach unten abgetragen worden, während nach rechts die Temperaturen gerechnet sind.

Wir haben zunächst die Linie für Lösung und Eis; von einem Gehalt $x = 0$ bei 0^{0} sinkt die Temperatur mit zunehmendem Salzgehalt, bis bei -55^{0} sich neben Eis das Hydrat mit 6 Wasser auszuscheiden beginnt. Es ist dies die Kurve AB, und B ist der erste vierfache Punkt, in welchem die Phasen Eis, Hexahydrat, Lösung und Dampf nebeneinander bestehen.

Von B an nimmt die Löslichkeit des Hexahydrats mit steigender Temperatur zu, und wir durchlaufen die Linie BC. Bei C tritt ein Maximalpunkt ein, in welchem die Lösung dieselbe Zusammensetzung [illegible] Hydrat (S. 819). Der entsprechende „Schmelzpunkt" des [illegible]·2°. Entzieht man der Lösung noch mehr Wasser,

[1]) [illegible]eitschr. f. phys. Chemie 4, 31. 1889.

so fällt die Temperatur des Gleichgewichtes, indem die Lösung wenig Wasser, als das Hydrat enthält, doch lässt sich dieser Teil nur u einen Grad über C hinaus verfolgen.

Bei 29·2° erscheint eine neue feste Phase, und zwar ein Tetrahydr Es ist die von Roozeboom mit β bezeichnete weniger beständige For Da sich die Lösung in Bezug auf diese nicht merklich übersättige

Fig. 205.

lässt, so kann die Löslichkeitskurve des Hexahydrats nicht über I hinaus verfolgt werden.

Die Löslichkeitskurve des Tetrahydrats β ist wieder mit der Tem peratur ansteigend, DF. Sie kann bis 18° rückwärts von D nach I fortgesetzt werden. Die Lösungen DE sind alle in Bezug auf das Hex hydrat übersättigt; da aber dieses aus solchen Lösungen niemals fre willig sich ausscheidet, so bildet dies kein Hindernis. Vielmehr ist di Grenze bei 18° dadurch gegeben, dass sich hier da isomere beständigere α-Form verw

Da die Lösungen zwischen E und F alle weniger Wasser als sechs Mole enthalten, so erstarren sie, wenn man sie mit einem Krystall des Hexahydrats in Berührung bringt, und nötigenfalls die Temperatur erniedrigt, zu einer trockenen Salzmasse, die aus den beiden Hydraten besteht.

Nach oben ist die Kurve durch den Punkt F begrenzt, in welchem sich Krystalle des Bihydrats abscheiden; er liegt bei 38·4°. Dort haben wir wieder einen vierfachen Punkt, dessen Phasen das Tetrahydrat β und das Bihydrat neben Lösung und Dampf sind.

Hat man die Lösung auf 18° abgekühlt, so erscheint das Tetrahydrat α, welches das beständigere ist und eine geringere Löslichkeit besitzt. Wir gelangen dadurch auf einen Punkt seiner Löslichkeitskurve GHK, von welcher der Teil HG in Bezug auf das Hexahydrat übersättigt ist. Wie man sieht, liegt der Punkt C unterhalb H, d. h. das Gleichgewicht zwischen dem Hexahydrat im festen und geschmolzenen Zustande ist metastabil in Bezug auf das Tetrahydrat α, und wenn in Bezug auf dieses nicht eine bedeutende Übersättigung möglich wäre, so hätte man den Maximalpunkt in diesem Falle gar nicht beobachten können.

Wird bei H (Temperatur 29·8°) durch Einsäen eines Krystalles des Tetrahydrats α die Umwandlung aus dem Hexahydrat bewirkt, so wird fast die ganze Menge flüssig. Denn die Lösung, die mit α im Gleichgewicht ist, hat 6·1 Wasser; die zwei Mole Wasser, die frei werden, können somit 20 Mole des Hexahydrats in gesättigte Lösung verwandeln. Die Erscheinung sieht fast wie eine Schmelzung aus.

Die Kurve von α lässt sich bis 45·3° beobachten, wo sich gleichfalls das Bihydrat abzusetzen beginnt. Ist die Umwandlung vollzogen, so kann man die Lösung bis 35° hinunter beobachten, ohne dass sich eines der höheren Hydrate abscheidet, in Bezug auf welche sie übersättigt ist.

Unterhalb dieser Temperatur ist die metastabile Grenze erreicht, doch scheidet sich immer nur das unbeständigere β-Salz ab: ein weiteres Beispiel für das frühere Auftreten der löslicheren und weniger beständigen Form.

Entsprechend dem Gesagten sind in diesem engen Temperaturgebiete vier vierfache Punkte D, F, H und K vorhanden. Die grosse Zahl entsteht dadurch, dass das β-Hydrat sich vollständig beobachten lässt, obwohl alle seine Lösungen in Bezug auf α übersättigt sind.

Dem Bihydrat kommt die Kurve FKL zu; der letzte Punkt liegt bei 175·5°. Schon bei 165° übersteigt der Druck der gesättigten Lö-

sung den einer Atmosphäre, so dass die Beobachtungen in zugeschmolzenen Röhren gemacht werden müssen. Der Punkt L liegt nahe am Schmelzpunkt des Hydrats, denn die Lösung neben den Krystallen hat die Zusammensetzung $CaCl_2 . 2{\cdot}074 H_2O$. Bei der Umwandlung in das dort auftretende Monohydrat wird daher fast die ganze Menge flüssig, und es scheidet sich nur wenig von dem neuen Hydrat ab.

Die Kurve des Monohydrats LM geht bis etwa 260°; die Lösungen besitzen alle einen starken Druck. Bei dieser Temperatur werden die trockenen Krystalle feucht, es geht also dort das Monohydrat in eine wasserärmere Verbindung, wahrscheinlich das wasserfreie Salz, nebst Lösung über. Messungen konnten in diesen Gebieten nicht mehr ausgeführt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach setzt sich dort eine Kurve für das wasserfreie Salz an, über deren Verlauf jedoch nichts bekannt ist. Die Annahme, dass sie stetig bis zum Schmelzpunkt des Chlorcalciums gehen würde, wenn man sie beobachten könnte, würde zur Voraussetzung haben, dass flüssiges Chlorcalcium sich in allen Verhältnissen mit flüssigem Wasser mischen lässt, was nicht notwendig ist, wenn man es auch vermuten darf.

Ausser den Mengenverhältnissen hat Roozeboom auch noch die Dampfdrucke der verschiedenen Gebilde mit einer Freiheit untersucht. Da die hier auftretenden vierfachen Punkte sämtlich zwei feste Phasen nebst Flüssigkeit und Dampf enthalten, so sind von den vier Kurven zwei zu Gebilden aus fester, flüssiger und Dampfphase gehörig; eine bezieht sich auf zwei feste Phasen neben Dampf und eine auf zwei feste Phasen neben Flüssigkeit. Es sind daher drei Dampfdrucklinien vorhanden, und eine Schmelzdrucklinie. Diese letzteren Linien sind in keinem Falle gemessen worden.

Die Untersuchung bestätigte überall, dass in den vierfachen Punkten die drei Dampfdrucklinien sich schneiden, und dass also die drei Gebilde $e_1 e_2 d$, $e_1 wd$ und $e_2 wd$ (wo e_1 und e_2 die beiden festen Phasen bezeichnet) an den vierfachen Punkten den gleichen Dampfdruck aufweisen, während bei anderen Temperaturen diese verschieden sind.

Die Dampfdrucklinien der gesättigten Lösungen sind im allgemeinen aufsteigend. Überlegt man aber, dass zwei entgegengestzte Ursachen hier thätig sind, nämlich die Drucksteigerung durch die Temperaturerhöhung einerseits, die Druckverminderung durch die (meist vorhandene) Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur andererseits, so sieht man, dass auch Abweichungen hiervon möglich sind. In der That ist eine solche bei den Lösungen zu erwarten, die mit dem Hexahydrat im Gleichgewicht sind.

Bei diesem Salze ist beim Schmelzpunkt die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur unendlich gross; es muss also schon vorher der vermindernde Einfluss der Konzentrationszunahme den vermehrenden der Temperaturerhöhung übertroffen haben. Und vollends

Fig. 206. Fig. 207.

über den Schmelzpunkt hinaus, wo mit einer Zunahme der Konzentration eine Abnahme der Temperatur verbunden ist, muss die Dampfdrucklinie gegenläufig werden (vergl. S. 829).

Dies ist denn auch in der That gefunden worden; die Linie BOCD, Fig. 206, *giebt die Dampfdrucklinie* wieder. Die Buchstaben, welche

die vierfachen Punkte bezeichnen, sind dieselben wie in Fig. 205, und da ausserdem die zu den verschiedenen Linien gehörigen Phasen angegeben sind, so macht das Verständnis der Zeichnung keine Schwierigkeit. Der obere Teil, Fig. 206, bezieht sich auf die höheren Hydrate und die entsprechenden Lösungen; der untere, Fig. 207, auf die wasserärmeren, und ist in einem anderen Massstabe ausgeführt.

Dieser enthält noch eine zweite Dampfdrucklinie mit einem Maximum, nämlich die des Bihydrats neben Lösung. Wie bereits bemerkt worden worden war (S. 922), ist dieses bei seinem Umwandlungspunkt in das Monohydrat seinem Schmelzpunkt sehr nahe, und da nach dem eben Gesagten das Dampfdruckmaximum bereits unter dem Schmelzpunkte zu erwarten ist, so lässt es sich verstehen, dass dies Maximum zur Beobachtung gelangt.

Da das Maximum des Dampfdruckes ein ausgezeichneter Punkt ist so muss gefragt werden, welche andere ausgezeichnete Eigenschaft das Gebilde an dieser Stelle hat. Die Antwort ist, dass an dieser Stelle die Verdampfungswärme unendlich wird (S. 830).

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die von Roozeboom gemessenen, bezw. berechneten Dampfdrucke seiner verschiedenen Gebilde. Die zu den vierfachen Punkten gehörenden Werte sind durch fetten Druck hervorgehoben. Unter S ist der Salzgehalt auf 100 Wasser in Gewicht angegeben; x bedeutet Mole Wasser auf ein Mol Chlorcalcium. Die Reihe p/π giebt die Verhältnisse der Drucke zu dem Dampfdrucke des reinen Wassers bei derselben Temperatur. Das Zeichen $\approx$ bedeutet eine **Lösung**, deren Zusammensetzung durch die Formel gegeben ist.

A. Gleichgewicht zwischen vier Phasen.

Vierfache Punkte.

t	p	Zusammensetzung der Phasen			
— 55°	**± 0 mm**	Eis	$CaCl_2 . 6H_2O$,	$CaCl_2 \approx$ 14·5 H_2O,	Dampf
+ 29·2°	**5·67 „**	$CaCl_2 . 6H_2O$,	$CaCl_2 . 4H_2O\ \beta$,	$CaCl_2 \approx$ 5·41 „	„
29·8°	**6·80 „**	$CaCl_2 . 6H_2O$,	$CaCl_2 . 4H_2O\ \alpha$,	$CaCl_2 \approx$ 6·10 „	„
38·4°	**7·88 „**	$CaCl_2 . 4H_2O\ \beta$,	$CaCl_2 . 2H_2O$,	$CaCl_2 \approx$ 4·83 „	„
45·3°	**11·77 „**	$CaCl_2 . 4H_2O\ \alpha$,	$CaCl_2 . 2H_2O$,	$CaCl_2 \approx$ 4·73 „	„
175·5°	**842**	$CaCl_2 . 2H_2O$,	$CaCl_2 . H_2O$,	$CaCl_2 \approx$ 2·07 „	„
260°	mehrere Atmosphären	$CaCl_2 . H_2O$,	$CaCl_2$,	$CaCl_2 \approx \pm$ 1·8 „	„

B. Gleichgewicht zwischen drei Phasen.

I. Eis, $CaCl_2 \sim x H_2O$, Dampf.

t	p	s	x
	mm		
0°	4·63	0	∞
−5°	3·06	10·5	58·7
−10°	2·03	17·0	36·3
−20°	—	27·0	22·8
−30°	—	33·5	18·4
−40°	—	38·5	16·0
−55°	±0	42·5	41·5

II. $CaCl_2 . 6 H_2O$, $CaCl_2 \sim x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	s	x
	mm			
−55°	±0	—	42·5	14·5
−25°	—	—	50·0	12·3
−10°	0·972	0·452	55·0	11·2
0°	1·944	0·425	59·5	10·37
10°	3·456	0·380	65·0	9·49
20°	5·616	0·323	74·5	8·28
25°	6·696	0·285	82·0	7·52
28·5°	7·02	0·243	90·5	6·81
29·5°	6·91	0·226	95·5	6·46
30·2°	6·696	0·210	102·7	6·00
29·6°	5·83	0·189	109·0	5·70
29·2°	5·67	0·188	112·8	5·41

III. $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha$, $CaCl_2 \sim x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	s	x
	mm			
20°	4·744	0·273	91·0	6·78
25°	5·724	0·244	96·0	6·42
29·8°	6·80	0·218	100·6	6·10
35°	8·64	0·207	107·3	5·75
40°	10·37	0·188	115·3	5·34
45·3°	11·77	0·162	130·2	4·73

IV. $CaCl_2 . 4 H_2O \beta$, $CaCl_2 \sim x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	s	x
	mm			
20°	3·564	0·205	104·5	5·90
25°	4·644	0·197	108·8	5·66
29·2°	5·67	0·188	112·8	5·41
30°	5·83	0·187	114·0	5·40
35°	7·128	0·173	122·5	5·04
38·4°	7·803	0·155	127·5	4·83

V. $CaCl_2 . 2 H_2O$, $CaCl_2 \sim x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	s	x
	mm			
40°	8·5	0·155	128·1	4·81
45·3°	11·77	0·162	130·2	4·73
50°	15·5	0·168	132·3	4·66
55°	20·5	0·174	134·5	4·59
60°	26·5	0·178	136·8	4·51
65°	34·0	0·181	139·2	4·43
70°	43·0	0·184	141·7	4·37
75°	54·0	0·186	144·3	4·31
80°	66·5	0·188	147·0	4·24
85°	82·5	0·190	149·8	4·16
90°	100	0·191	152·7	4·08
100°	145	0·191	159·0	3·90
110°	204	0·191	165·5	3·72
125°	326	0·187	176·0	3·50
135°	435	0·185	185·0	3·33
140°	497	0·183	191·0	3·23
155°	680	0·167	214·5	2·88
160°	744	0·160	222·5	2·77
165°	790	0·150	236·0	2·61
170°	834	0·140	255·0	2·42
175·5°	842	0·124	297	2·07

VI. $CaCl_2 . H_2O$, $CaCl_2 \approx x H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$	S	x
	mm			
175·5°	842	0·124	297	2·07
180°	910	0·121	300	2·05
185°	1006	0·119	202·5	2·04
190°	1114	0·118	305	2 02
195°	1230	0·117	308	2·00
200°	1354	0·116	311	1·98
205°	1491	0·115	314	1·96
235°	—	—	332	1·86
260°	—	—	±347	±1·8

VII. $CaCl_2 . 6 H_2C$, $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
−15°	0·27	0·190
0°	0·92	0·200
10°	1·92	0·210
20°	3·78	0·212
25°	5·08	0·216
29·8°	6·80	0·218

VIII. $CaCl_2 . 6 H_2O$, $CaCl_2 . 4 H_2O \beta$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
— 15°	0·22	0·153
0°	0·76	0·165
10°	1·62	0·177
20°	3·15	0·182
25°	4·32	0·185
29·2°	5·67	0·188

IX. $CaCl_2 . 4 H_2O \alpha$, $CaCl_2 . 2 H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
— 15°	0·17	0·117
0°	0·59	0·129
10°	1·25	0·137
20°	2·48	0·143
25°	3·40	0·145
30°	4·64	0·147
35°	6·26	0·150
40°	8·53	0·155
45·3°	11·77	0·162

X. $CaCl_2 . 2 H_2O$, $CaCl_2 . H_2O$, Dampf.

t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm	
65°	13	0·070
78°	24	0·074
100°	60	0·080
129°	175	0·089
155°	438	0·107
165°	607	0·115
170°	715	0·120
175·5°	842	0·124

C. Gleichgewicht zwischen zwei Phasen.

$CaCl_2 \approx xH_2O$ und Dampf.

x = 2.2			x = 3.2			x = 3.9			x = 4.75		
t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm			mm			mm			mm	
160°	570	0·123	135°	420	0·178	90°	90	0·171	45°	11·5	0·162
165°	651	0·1235	140°	492	0·181	95°	114	0·180			
170°	751	0·1245	150°	682	0·190	100°	152	0·200			
180°	980	0·127	154°	760	0·191	146°	760	0·236	138°	760	0·299
190°	1310	0·139									

x = 6.0			x = 8.85			x = 11.2		
t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$	t	p	$\frac{p}{\pi}$
	mm			mm			mm	
30°	6·6	0·209	18°	5·1	0·333	— 10°	0·97	0·431
			100°	349	0·460	100°	444	0·584
130°	760	0·374	120°	760	0·510	114°	760	0·618

201. **Die Hydrate des Eisenchlorids.** Noch mannigfaltigere Verhältnisse als das Chlorcalcium bot das Eisenchlorid, über dessen Untersuchung durch Roozeboom[1]) bereits einiges berichtet worden ist. An

Fig. 208.

dieser Stelle sollen die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Hydrate und ihrer Lösungen erörtert werden. Zu diesem Zwecke sei die entsprechende Fig. 208 wieder abgedruckt.

Über die Lösungslinie des gewöhnlichen gelben Hydrats mit $12H_2O$, welche durch BCN dargestellt ist, ist S. 820 das erforderliche gesagt worden. Verdampft man etwa die Hälfte des Wassers aus

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 476. 1892.

diesem Salze auf dem Dampfbade und lässt erkalten, so erscheinen rhombische Krystalle des Hydrats mit $5H_2O$, deren Lösungslinie durch MGH dargestellt ist. Beide Linien schneiden sich in N bei etwa 15°, wo dieselbe Lösung mit etwa $7 \cdot 6 H_2O$ gleichzeitig mit beiden Hydraten im Gleichgewicht ist, und bei Wärmeentziehung bei konstanter Temperatur zu einem Gemenge beider erstarrt. Dieser Punkt verhält sich vollkommen wie ein eutektischer Punkt; ebenso die unteren entsprechenden, mit D, F, H und K bezeichneten Punkte.

Indessen erstarrten auch Lösungen aus dem rechts von CNG gelegenen ungesättigten Gebiete häufig zu einer festen Masse, welche demnach ein zwischenliegendes Hydrat enthalten musste. Dies wurde weiter dadurch bestätigt, dass je nach der Zusammensetzung der Lösung die entstandene feste Masse entweder bei 30° oder bei 27·6° konstant schmolz; diese Temperaturen waren als eutektische Punkte aufzufassen, in welchen die Lösungslinie des neuen Hydrats die der Hydrate mit 12 und mit $5H_2O$ schnitt.

Um das Hydrat zu isolieren, wurde eine Lösung hergestellt, die etwas reicher an Salz war, als dem Punkte D entsprach und erstarren gelassen. Beim Erwärmen etwas über 27·4° schmolz das 12-Hydrat völlig und vom neuen der grösste Teil, doch musste wegen der Zusammensetzung der Lösung etwas übrig bleiben. Dieses Salz wurde in eine grössere Menge überkalteter Lösung mit etwa $7 \cdot 5 H_2O$ gesät, worauf eine reichliche Krystallisation braungelber monokliner Blättchen von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$ entstand, deren Schmelzpunkt bei 32·5° (also niedriger als der des 12-Hydrats, 37°) gefunden wurde. Die Lösungslinie des Hydrats wurde bestimmt und ist durch OEP dargestellt.

Sehr bemerkenswert sind die Übersättigungsverhältnisse, die sich durch diese Lage der Lösungslinie herausstellen. Beachtet man, dass rechts von jeder Lösungslinie die ungesättigten, links die übersättigten Lösungen liegen, so findet man folgende Übersättigungsgebiete:

CDO	übersättigt für das Hydrat	10
ODM	„ „ „ „	10 und 7
MN	„ „ „ „	10, 7 und 5
DNFE	„ „ „ „	7
NFP	„ „ „ „	7 und 5
PFGH	„ „ „ „	5.

Alle Lösungen, welche nur für ein Hydrat übersättigt sind, erstarren beim Einsäen desselben zu einem Gemisch von Krystallen und flüssiger Mutterlauge. Alle diejenigen dagegen, welche für zwei Hydrate

übersättigt sind, können ebenso erstarren, wenn Keime eines der Hydrate ausgeschlossen sind. Sind dagegen beiderlei Keime vorhanden (oder ist die metastabile Grenze überschritten), so erstarren derartige Lösungen zu einem festen Gemisch beider Hydrate.

Dies Verhalten ist keineswegs allgemein, sondern rührt daher, dass solche zweifach übersättigten Gebiete einerseits von einem vor-, andererseits von einem rückläufigen Teil der Lösungslinie begrenzt sind. Ist dies nicht der Fall, so bleibt Mutterlauge übrig, denn beim Einsäen beider Arten Krystalle würden sich nicht beide nebeneinander ausscheiden können, sondern die löslichere Form würde von der weniger löslichen aufgezehrt werden. Solches tritt z. B. bei Natriumsulfatlösungen ein, die sowohl für das Hydrat 10, wie für 7 übersättigt sind.

Das Übersättigungsgebiet wird bei den Linien mit rückläufigem Teil durch die Horizontale QC, Fig. 209, die durch den Schmelzpunkt geht und die Zusammensetzung des Hydrats darstellt, in zwei Gebiete von verschiedenem Verhalten geteilt. Wird im unteren Gebiet die Übersättigung ausgelöst, so wird die Zusammensetzung der Mutterlauge durch einen Punkt der Linie BC dargestellt, im anderen Falle durch einen Punkt von CN. Liegt die Zusammensetzung auf QC, so kommt man nach C.

Fig. 209.

Zu beachten ist noch, dass Lösungen, die nur in Bezug auf ein Hydrat übersättigt sind, durch Ausscheidung desselben übersättigt für ein anderes werden können. Dies gilt für Lösungen im Gebiete QSDO. Bringt man in eine solche Lösung das 10-Hydrat und lässt bei konstanter Temperatur krystallisieren, so gelangt man senkrecht nach oben an einen Punkt der Linie DN, und somit in das Gebiet der Übersättigung für das 7-Hydrat.

Eine weitere Folge der rückläufigen Lösungslinien ist, dass sich zwei Hydrate, die bei niederen Temperaturen nebeneinander bestehen können, sich bei höheren, die noch weit unter dem Schmelzpunkte der Hydrate liegen, gegenseitig verflüssigen. Dies lässt sich z. B. an den Hydraten mit 12 und $5H_2O$ beobachten. (Da die Zwischenform mit $7H_2O$ nur schwierig auftritt, kann sie ausser Acht gelassen werden.) Während beide Hydrate unterhalb 15° im festen Zustande nebeneinander bestehen, werden sie oberhalb 15° sich gegenseitig verflüssigen, wenn

sie in solchem Verhältnis vorhanden sind, dass die entstehende Lösung zwischen die Linien CN und MG fällt, da sich dort ungesättigte Lösungen befinden. Schon Fritzsche hat diese merkwürdige Erscheinung beobachtet.

Ausser den eben besprochenen Hydraten wurde noch eines mit $4H_2O$ in rhombischen Krystallen beobachtet, dessen Schmelzpunkt bei 73·5° liegt, und von dem ein rückläufiger Teil der Lösungslinie bis 66° verfolgt werden konnte. Dort wird diese von der Lösungslinie des wasserfreien Eisenchlorids geschnitten, welche fast horizontal verläuft. Neue Verhältnisse treten hier nicht auf.

202. **Organische Verbindungen.** Eine Anzahl von Beispielen für die verschiedenen Arten der binären Lösungsgleichgewichte bei organischen Verbindungen ist von Kurilow[1]) beigebracht worden. In den Figg. 210 bis 213 sind seine Ergebnisse dargestellt, indem eutektische

Fig. 210.

Fig. 211.

Punkte mit e, Schmelzpunkte mit s und Knicke mit k bezeichnet sind.

Fig. 210 bezieht sich auf Benzol und Triphenylmethan; die links verzeichneten Zahlen geben den Molenbruch des letzteren an. Die Linie beginnt unten bei 5 mit s_b, dem Schmelzpunkte des reinen Benzols. Bereits bei 4·2 ist der eutektische Punkt e_1 erreicht, in welchem die Lösung für die Verbindung von Triphenylmethan und Benzol, die aus gleichen Molen der Bestandteile besteht, gesättigt ist; diese scheidet sich daher in e_1 neben festem Benzol aus. Von dort beginnt die Lösungslinie der Verbindung, welche in s bei $x = 0·5$ und

[1]) Zeitschs. f. phys. Chemie 23, 547 und 673. 1897.

78·2° rückläufig zu werden beginnt. Es liegt also hier ein Schmelzpunkt der Verbindung vor, in welchem die Schmelze die gleiche Zusammensetzung hat, wie diese. Bei e tritt neben der Verbindung festes Triphenylmethan auf; es ist also ein neuer eutektischer Punkt vorhanden. Von dort bleibt als feste Phase nur Triphenylmethan übrig und die Linie $e_2 s_t$ stellt die Schmelzpunktserniedrigungen desselben durch Benzol dar; s_t ist der Schmelzpunkt des Triphenylmethans.

Fig. 211 zeigt die Linie β-Naphtol-Pikrinsäure; der Molenbruch der letzteren wächst nach oben. Wir haben, von unten gerechnet, zuerst die Schmelzpunktserniedrigung des Naphtols durch Pikrinsäure, bei e_1 einen eutektischen Punkt, wo sich feste Pikrinsäure neben fester Doppelverbindung ausscheidet. Von dort beginnt die Lösungslinie der Verbindung, die bei s durch deren Schmelzpunkt geht und einen ungewöhnlich langen rückläufigen Teil bildet. Bei e_2 ist ein zweiter eutektischer Punkt, in welchem feste Verbindung neben fester Pikrinsäure besteht, und s_p ist der Schmelzpunkt der letzteren.

Fig. 212 zeigt die Linie Benzol-Pikrinsäure. Nach der sehr kurzen Linie mit festem Benzol tritt in e der erste eutektische Punkt mit festem Benzol und fester Verbindung auf. Von dort geht die Lösungslinie der Verbindung bis k, wo zwei Punkte zusammenfallen: der Schmelzpunkt der Verbindung und der eutektische Punkt, bei dem die Verbindung neben fester Pikrinsäure besteht. Dies Zusammenfallen ist sicher nicht absolut, sondern es handelt sich wahrscheinlich um einen Knickpunkt, in welchem die Verbindung unter Abscheidung von (sehr wenig) fester Pikrinsäure schmilzt; ebenso wird k nicht, wie gezeichnet, genau auf die Ordinate 0·5 fallen, sondern etwas niedriger; doch hat die Schwierigkeit der Analyse eine genauere Kontrolle verhindert.

Fig. 212.

Fig. 213 giebt endlich die Verhältnisse zwischen β-Naphtol und Benzol wieder. Es ist eine gewöhnliche zweifache Linie mit einem eutektischen Punkte darin, die sich von den anderen nur durch die auffallende Krümmung des längeren Zweiges unterscheidet. Der stetige

Verlauf beider Zweige ist eine Bestätigung dafür, dass diese beiden Stoffe keine feste Verbindung bilden.

203. **Legierungen.** Ein besonderes praktisches Interesse hat das Phasengesetz für die Beurteilung der Verhältnisse an die Legierungen mehrerer Metalle. In der Technik werden verhältnismässig wenige Metalle in möglichst reinem Zustande benutzt; meist kommen Gemenge zur Anwendung, und die Gesetze, denen diese unterworfen sind, haben daher eine grosse Bedeutung.

Fig. 213.

Die über diesen Gegenstand namentlich in letzter Zeit ausgeführten Forschungen haben ergeben, dass sich die Verhältnisse bei Metalllegierungen in jeder Beziehung denen anschliessen, die bei anderen Stoffen, z. B. Salzlösungen bekannt geworden sind. Zunächst gelten für die verdünnten Metalllösungen die allgemeinen Lösungsgesetze (I, 1023); für das Verständnis der gesamten Erscheinungen ist das Phasengesetz der zuverlässige Führer.

Fig. 214.

Als ein gutes Beispiel eines etwas verwickelteren Falles seien die Ergebnisse wiedergegeben, die von Heycock und Neville[1]) bei ihrer Untersuchung der Legierungen von Gold und Aluminium erhalten worden sind.

Fig. 214 giebt einen Überblick über die Gleichgewichte zwischen der flüssigen Legierung und den verschiedenen festen Stoffen, die sich aus ihr ausscheiden. Die Ordinaten stellen die Zu-

[1]) Phil. Trans. 1900, 201. Ältere Arbeiten über andere Metallgemische: Journ. Chem. Soc. 1892, 888 und in den folgenden Bänden dieser Zeitschrift.

sammensetzung der flüssigen Phase in Molenbrüchen dar, die Abscissen sind die Temperaturen, bei denen diese mit einer, bezw. zwei festen Phasen im Gleichgewicht ist.

Beginnen wir bei A, dem Schmelzpunkte des reinen Goldes, so wird durch den Zusatz von Aluminium eine sehr schnelle Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur hervorgerufen. Die zugehörige Linie ist fast eine Gerade, wie dies meist beobachtet worden ist (S. 850).

Bei B liegt ein Knick in der Linie, zum Zeichen, dass eine neue feste Phase entsteht. Während zwischen A und B reines Gold krystallisiert, tritt hier eine Verbindung von Gold und Aluminium auf, der sehr wahrscheinlich die Formel Au_4Al zukommt.

C ist ein eutektischer Punkt, in welchem ein Gemenge von Au_4Al und der nächsten Verbindung Au_5Al_2 (?) sich ausscheidet, dessen Gesamtzusammensetzung gleich der der Schmelze in diesem Punkte ist.

Der Zweig CD stellt die Gleichgewichte mit dieser zweiten Verbindung von Gold und Aluminium dar, deren Zusammensetzung nicht genau hat bestimmt werden können. Vermutlich ist sie Au_5Al_2; sie kann aber auch Au_8Al_3 sein.

Der Zweig DEF stellt den S. 817 geschilderten Fall dar, dass eine feste Verbindung mit flüssigen Phasen im Gleichgewicht steht, deren Zusammensetzung sich stetig so ändert, dass die des festen Stoffes innerhalb der Grenzen liegt. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus der Lage des Gipfels E, da dort die flüssige Phase die gleiche Zusammensetzung haben muss, wie die feste. Die zugehörige Ordinate ist 0·33, die Zusammensetzung ist demgemäss Au_2Al, wie es auch die Analysen ergeben haben.

Zwischen F und G erscheint wieder eine neue Verbindung, deren Formel wahrscheinlich $AuAl$ ist.

Zwischen G und I über H endlich tritt als feste Phase die Verbindung $AuAl_2$ auf, welche am besten von allen gekennzeichnet ist. Sie hat eine purpurviolette Farbe und ist von Roberts-Austen entdeckt worden. Die Zusammensetzung der flüssigen Phasen, die mit dieser Verbindung im Gleichgewicht stehen können, geht durch die der festen hindurch; daher tritt wieder ein Buckel auf, dessen äusserster Punkt bei dem Molenbruche 0·67 liegt, wo die Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase gleich ist.

Eine weitere bemerkenswerte Eigentümlichkeit dieses Punktes ist, dass seine Temperatur mit dem Schmelzpunkte des reinen Goldes innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt.

Zwischen I und J endlich krystallisiert reines Aluminium aus und

wir haben die dem Zweige AB entsprechenden Schmelzpunktserniedrigungen des Aluminiums, die durch Zusatz kleiner Goldmengen zu Aluminium hervorgebracht werden. Dieser Zweig erstreckt sich über ein so enges Gebiet, dass er leicht übersehen werden kann, denn der Punkt I liegt beim Molenbruche 0·989.

Die Ergebnisse der Schmelzpunktsbestimmungen wurden durch mikroskopische Beobachtung geschliffener und dann mit Bromwasser geätzter Flächen durchgängig bestätigt. In den eutektischen Punkten C und F stellte sich die erstarrte Masse als ein körniges Gemenge der beiden festen Formen dar, während in den beiden Punkten E und H, wo die Legierung nach der Theorie einheitlich erstarren soll, durch die Ätzung dicht aneinander liegende Krystalle aufgedeckt wurden, zwischen denen eine kaum merkliche Zwischensubstanz vorhanden war. Je weiter man sich von diesen Punkten entfernte, um so deutlicher trat die Zusammensetzung aus zwei verschiedenen festen Anteilen auf.

Dabei wurde allerdings zuweilen das Bild dadurch verwickelter, dass starke Überkaltungen eintreten können, die auch thermometrisch beobachtet wurden, wodurch die Ordnung der Ausscheidung gestört wird. So ergab beispielsweise zwischen G und H die mikroskopische Untersuchung unzweifelhaft, dass die feste Legierung aus drei verschiedenen festen Stoffen zusammengesetzt war. Diese mit dem Phasengesetz anscheinend im Widerspruch stehende Thatsache klärte sich dahin auf, dass zuerst ein unbeständiger Stoff X entsteht, dessen Zusammensetzung unbekannt ist. Dann entsteht die beständige purpurviolette Legierung; die Umwandlungsgeschwindigkeit der ersten Krystalle ist aber nicht gross genug, um sie verschwinden zu lassen, und es bleiben daher noch Reste davon neben den beiden beständigen Stoffen erhalten, indem jedes Korn der Verbindung X von einer Hülle aus $AuAl_2$ umschlossen ist. Wegen solcher Überschreitungserscheinungen zeigen auch schnell abgekühlte Legierungen oft ganz andere Beschaffenheit, als gleichzusammengesetzte Gemenge, die man einer sehr langsamen Erkaltung unterworfen hat. Dieser Befund hat auch für die Deutung geologischer Erscheinungen eine grosse Bedeutung.

Viertes Kapitel.

Chemische Gleichgewichte dritter Ordnung.

1. **Die Bestandteile.** Entsprechend den Definitionen der Gleichgewichte niedrigerer Ordnungen wird man als ein Gleichgewicht dritter Ordnung ein solches zu definieren haben, in welchem für den Ausdruck

der Zusammensetzung verschiedener gleichzeitig bestehender Phasen drei voneinander unabhängige Bestandteile erforderlich sind. Mit dieser Kennzeichnung ist übereinstimmend die andere, dass die Zusammensetzung einer solchen Phase nur durch eine algebraische Summe dreier anderer koexistenter Phasen darstellbar ist.

Während es aber bei Gleichgewichten erster und zweiter Ordnung möglich war, als Bestandteile Stoffe zu wählen, die unter den eingehaltenen Bedingungen wirklich als chemische Individuen bestehen, und hierfür nur positive Stoffmengen zu verwenden, treten bei den Gleichgewichten dritter Ordnung Verhältnisse ein, die zum Verzicht auf die eine oder die andere dieser Voraussetzungen zwingen. Man kann die Bestandteile so wählen, dass sie durch vorhandene Stoffe dargestellt werden: dann muss man negative Stoffmengen einführen. Oder man will negative Stoffmengen vermeiden: dann muss man als Bestandteile Teilstücke der vorhandenen Verbindungen wählen, die oft überhaupt nicht für sich existenzfähig sind.

Es rührt dies daher, dass bei den Gleichgewichten dritter Ordnung ein neuer Typus der Reaktionsgleichungen auftritt. Wir wollen ihn im Anschlusse an die Betrachtung des gewohnten Typus kennen lernen.

Einen Vorgang dritter Ordnung wird man zunächst in der Gestalt

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 = n B$$

zu schreiben geneigt sein, wo die drei Stoffe A_1, A_2 und A_3 sich zu einer Verbindung B nach den Verhältnissen $m_1 : m_2 : m_3 : n$ vereinigen. In diesem Falle lassen sich allerdings die möglichen Verbindungen als Summen der als Stoffe darstellbaren Bestandteile A_1, A_2, A_3 ausdrücken, und die Betrachtungen für die Gleichgewichte zweiter Ordnung finden hier ihre regelmässige Fortsetzung.

Ausserdem sind aber noch Vorgänge möglich, die nach dem allgemeinen Schema

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 = n_1 B_1 + n_2 B_2$$

verlaufen und diese müssen gleichfalls als solche dritter Ordnung angesprochen werden, für welche aber die gewöhnliche Darstellungsweise nicht mehr zutrifft.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, ob man es hier wirklich mit Vorgängen dritter Ordnung zu thun hat, zumal sie von einem sehr verdienten Forscher in die vierte Ordnung verwiesen worden sind. Die Antwort kann nicht zweifelhaft sein, wenn man sich der Definition des unabhängigen Bestandteils erinnert. Wählen wir in der oben gegebenen Gleichung irgend welche drei Stoffe als unabhängige Veränderliche, so können wir immer den vierten Stoff algebraisch durch eine Summe

der drei anderen ausdrücken. Dies ergiebt sich allgemein aus der notwendigen Voraussetzung, dass in einer chemischen Gleichung die Summe der Bestandteile auf beiden Seiten gleich sein muss; von den vier Gliedern der hier vorliegenden sind also drei unabhängig, das vierte aber nicht.

Daraus geht zunächst die allgemeine Regel hervor, dass die Zahl der Bestandteile irgend einer Reaktion gleich der um eins verminderten Zahl der Glieder in der chemischen Gleichung ist, durch welche diese Reaktion ausgedrückt wird[1]).

Da man jedes Glied der Reaktionsgleichung durch die drei anderen darstellen kann, so ist die Wahl, welche drei von ihnen man als Bestandteile annehmen soll, willkürlich. Da man aber ferner bei dieser Form der Gleichung in dem Ausdrucke ein negatives Glied neben zwei positiven hat, so enthält die Darstellung irgend eines Bestandteiles durch die beiden drei anderen Stoffe immer eine negative Stoffmenge.

Um diese Betrachtungen anschaulich zu machen, wählen wir irgend eine Reaktion, die dem gegebenen Schema entspricht, z. B. den Vorgang

$$CO^2 + H^2 = H^2O + CO.$$

Von den vier Stoffen dieser Gleichung kann man jeden durch die drei anderen seiner Zusammensetzung nach darstellen, und ihn auch durch eine entsprechende chemische Reaktion erhalten. Dies wird aus den Gleichungen ersichtlich:

$$H^2 = H^2O + CO - CO^2; \quad CO^2 = CO + H^2O - H^2; \quad CO = CO^2 + H^2 - H^2O;$$
$$H^2O = H^2 + CO^2 - CO.$$

Es sind jedesmal die drei anderen Stoffe und nie weniger für den Ausdruck der Zusammensetzung des vierten erforderlich. Einer der drei Stoffe erscheint mit dem negativen Zeichen. Man wird demnach auch jede Phase, die aus diesen vier Stoffen besteht, durch drei von ihnen ihrer elementaren Zusammensetzung nach darstellen können, aber nur unter Benutzung des negativen Zeichens.

Nun kann man allerdings die Bestandteile so wählen, dass nur positive Zeichen vorkommen, dann aber ist mindestens ein Bestandteil „virtuell", d. h. als Individuum nicht vorhanden. So kann man jede mögliche Phase bei dem eben geschilderten Gleichgewicht durch die drei Bestandteile H², CO und O darstellen; der Bestandteil O kommt aber als solcher in den Gleichgewichten nicht vor.

Diese Möglichkeit, jede Phase eines chemischen Vorganges als eine Summe von lauter positiven Gliedern darzustellen, wenn man als

[1]) Eine notwendige Erläuterung hierzu, wodurch der Satz in gewissem Sinne eingeschränkt wird, findet sich weiter unten.

Bestandteile Bruchstücke der vorhandenen Stoffe wählt, ist die Quelle aller Theorien über die „Konstitution“ der chemischen Stoffe, und man kann dieses Element von der Berzeliusschen Salztheorie durch die Radikaltheorie bis in die neueste Ionentheorie hinein verfolgen.

Bei der Ausführung dieses Gedankens gelangt man noch auf zwei verschiedene Fälle, deren Unterscheidung nützlich sein wird. Sie werden durch die beiden Formeln

$$\mathfrak{m}_1(\alpha_1+\beta)+\mathfrak{m}_2\alpha_2=\mathfrak{n}_1(\alpha_2+\beta)+\mathfrak{n}_2\alpha_1$$

und

$$\mathfrak{m}_1(\alpha_1+\beta_1)+\mathfrak{m}_2(\alpha_2+\beta_2)=\mathfrak{n}_1(\alpha_1+\beta_2)+\mathfrak{n}_2(\alpha_2+\beta_1)$$

dargestellt, und man pflegt die Reaktionen der ersten Formel als einfache, die der zweiten als doppelte Umsetzungen zu bezeichnen.

Im ersten Falle treten drei Bestandteile auf, von denen zwei reelle Stoffe sind, und nur der dritte virtuell; eine besondere Bemerkung ist hieran nicht zu knüpfen.

Im zweiten Falle erscheinen dagegen vier virtuelle Bestandteile, von denen keiner durch die anderen ausdrückbar ist, und es scheint demnach, als hätte man es hier wirklich mit einer Reaktion vierter Ordnung zu thun. Nun kann allerdings schon die Thatsache, dass ein solcher Anschein nur bei der willkürlichen Darstellung der Reaktion durch virtuelle Bestandteile oder Radikale auftritt, während die unmittelbare Formulierung des Vorganges dessen Zugehörigkeit zur dritten Ordnung hervortreten lässt, zur Überzeugung führen, dass jener Schluss auf die vierte Ordnung eben irrtümlich sein muss; doch hat man das Bedürfnis, auch die Ursache dieses Irrtums einzusehen.

Diese Ursache liegt darin, dass zwischen den vier Radikalen der Voraussetzung gemäss eine quantitative Beziehung besteht. Während bei der einfachen Umsetzung (man kann sich diese etwa durch die Reaktion $2AgBr + Cl_2 = 2AgCl + Br_2$ veranschaulichen) die drei Bestandteile, sowohl die reellen Cl_2 und Br_2, wie der virtuelle Ag in jedem beliebigen Verhältnis genommen werden können, und immer ein Gleichgewicht ergeben, so ist bei der doppelten Umsetzung eine solche Freiheit nicht mehr vorhanden, sondern es muss die Summe der virtuellen Bestandteile $\alpha_1 + \alpha_2$ der der Bestandteile $\beta_1 + \beta_2$ äquivalent sein. Hat man also drei von ihnen bestimmt, so ist die Menge des vierten eindeutig festgelegt, und kann überhaupt nicht anders genommen werden. Wenn also auch die vier Radikale als Bestandteile aufgefasst werden können, so sind sie doch nicht unabhängige Bestandteile. Nur auf solche aber bezieht sich die Definition der Ordnung der Reaktion nach der Zahl der Bestandteile.

Um sich diese Verhältnisse anschaulich zu machen, betrachte man

die Umsetzung von Alkohol und Essigsäure zu Äthylacetat und Wasser[1]). Man kann die Zusammensetzung jedes dieser vier Stoffe durch die drei anderen ausdrücken; es ist also eine Reaktion dritter Ordnung[1]). Man erkennt dies allgemein, wenn man den Alkohol mit R.OH, die Säure mit A.H, den Ester mit R.A und das Wasser mit H.OH bezeichnet. Dann gelten wieder die vier Gleichungen

$$R.OH = R.A + H.OH - R.H; \quad A.H = R.A + H.OH - R.OH;$$
$$R.A = R.OH + A.H - H.OH; \quad H.OH = R.OH + A.H - R.A,$$

denen zufolge man jeden der Stoffe durch die drei anderen darstellen kann. Beim Zerlegen in Radikale erhält man die **vier** verschiedenen R, A, H und OH. Diese sind aber nicht unabhängig, denn in jedem beliebigen Gemisch der vier Stoffe muss sein:

$$R + H = A + OH$$

und es ist unmöglich, ein Gemenge von Säure, Alkohol, Ester und Wasser herzustellen, für welches die eben geschriebene Gleichung nicht gültig wäre.

Die Ionen der gewöhnlichen Neutralsalze unterliegen der gleichen Beziehung. Es kann daher das Verständnis erleichtern, wenn man sich vergegenwärtigt, dass man beispielsweise in einem beliebigen Gemenge von Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Natriumsulfat nur die Mengen von Cl, SO_4 und Mg zu bestimmen braucht, um die von Na alsbald durch Rechnung finden zu können, denn es muss notwendig Na + Mg äquivalent sein Cl + SO_4[2]).

2. **Summengleichungen.** Die eben gegebene Regel zur Bestimmung der Ordnung einer chemischen Reaktion erfährt eine Ausnahme für gewisse Gleichungen, von denen die nachstehende ein Beispiel ist:

$$2CaCO^3 + H^2O = Ca(OH)^2 + CaO + CO^2.$$

Die Gleichung enthält fünf Glieder, und erscheint demnach als eine der vierten Ordnung. Indessen überzeugt man sich alsbald, dass sie nur die Summe zweier unabhängiger Gleichungen dritter, bezw. zweiter Ordnung

$$CaCO^3 + H^2O = Ca(OH)^2 + CO^2 \text{ und } CaCO^3 = CaO + CO^2$$

ist. Diese sind ausserdem zu Unrecht addiert worden, denn die beiden Reaktionen finden zwar gleichzeitig, aber nicht notwendig in den durch

[1] Durch einen Irrtum habe ich diesen und ähnliche Vorgänge im vorigen Kapitel unter den Vorgängen zweiter Ordnung erwähnt. Dieser Fehler sei hiermit zurechtgestellt.

[2] Vergl. die etwas anders geführten Erörterungen v[illegible], Zeitschrift f. physik. Chemie 15, 145. 1894.

die Formel verlangten Äquivalenzverhältnissen, sondern in wechselnden, von Druck und Temperatur abhängigen Verhältnissen statt.

Es ist also bei der Bestimmung der Ordnung der Reaktionen aus der chemischen Gleichung darauf zu achten, dass nicht derartige falsche Summengleichungen der Betrachtung zu Grunde gelegt werden. Wird dieser Irrtum ausgeschlossen, so gilt die oben (S. 936) gegebene Regel allgemein.

Gleichungen, die in der eben erwähnten Weise scheinbar als Summen auftreten können, verdanken diese Eigentümlichkeit dem Umstande, dass sie gemeinsame Glieder enthalten. Dieser Umstand bedingt eine wichtige Beziehung der Gleichgewichtskoëffizienten der entsprechenden einfachen Reaktionen, auf die an späterer Stelle einzugehen ist. Einfachere Fälle der hier auftretenden Beziehungen sind bereits bei Gelegenheit der Reaktionen erster Ordnung erwähnt worden.

3. **Die möglichen Fälle.** Unterscheidet man wie früher feste, flüssige und gasförmige Phasen, so ist die Anzahl der möglichen Fälle mit den Freiheitsgraden Null bis vier auf 35 gestiegen. Macht man von der erfahrungsmässigen Beziehung Gebrauch, dass höchstens so viele flüssige Phasen vorkommen, als Bestandteile vorhanden sind (also im vorliegenden Falle drei), so fallen vier Fälle fort, und es bleiben nur 31 übrig.

Die Forschung ist nicht soweit vorgeschritten, dass für jeden dieser Fälle ein Beispiel vorhanden wäre. Es wird daher genügen, von ihnen die wichtigsten, die univarianten Fälle vorwiegend zu betrachten, soweit dies zur Zeit durchführbar ist. Die nonvarianten Fälle oder fünffachen Punkte ergeben sich dann als Durchschnitte der univarianten Linien, und auch die bivarianten Fälle können, soweit sie Interesse bieten, im Anschluss an die nächstverwandten univarianten behandelt werden. Daneben bestehen allerdings noch einige wichtige Fälle mit mehr Freiheiten.

Eine Übersicht der möglichen Fälle giebt die nachstehende Tabelle.

Freiheitsgrad						
Null	eeeee	eeeew	eeeww	eewww	ewwww*	wwwww*
	eeeed	eeewd	eewwd	ewwwd	wwwwd*	
Eins	eeee	eeew	eeww	ewww	wwww*	
	eeed	eewd	ewwd	wwwd		
Zwei	eee	eew	eww	www		
	eed	ewd	wwd			
		ew	ww			

Von diesen würden die mit einem Stern bezeichneten fortfallen, da sie mehr als drei flüssige Phasen enthalten.

Die Zahl der Fälle mit einer Freiheit beträgt alsdann acht.

4. **Gemische mehrerer Gase.** Für den Fall, dass mehrere Gase in gleichförmigem Gemische vorliegen, gilt das Daltonsche Gesetz, dass sich die Eigenschaften der einzelnen Gase durch die Anwesenheit der anderen nicht ändern, vorausgesetzt, dass man mit den Teildrucken der Gemengbestandteile rechnet.

Hieraus folgt unmittelbar, dass durch die isotherme Vermischung verschiedener Gase, die bei gleichem Drucke miteinander in Berührung gebracht werden, stets Arbeit geleistet wird. Denn jedes der beteiligten Gase vermindert seinen Druck von dem gemeinsamen Anfangsdrucke auf seinen schliesslichen Teildruck. Sind $p_1, p_2, p_3 \ldots p_n$ diese Teildrucke und ist $P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots$ der Anfangsdruck, so ist (S. 482) die von jedem der Gase geleistete Arbeit gleich $Pv \ln(P/p)$ und der Gesamtbetrag der bei der Vermischung geleisteten Arbeit gleich $P\Sigma v_n \ln(P/p_n)$. Ebensoviel beträgt auch die Arbeit, um das Gemisch isotherm wieder in seine Bestandteile zu sondern, von denen jeder unter dem Drucke P stehen und das entsprechende Volum $v_1, v_2, v_3 \ldots v_n$ einnehmen soll.

5. **Chemische Vorgänge dritter Ordnung bei Gasen.** Sind sämtliche Stoffe in dem untersuchten Gebiete gasförmig, so ist eine einzige Phase vorhanden, und es bestehen von den $n + 2 = 5$ Freiheiten deren vier. Verfügt man über eine von diesen durch die Annahme einer bestimmten Temperatur, so bleiben noch drei Freiheiten übrig, d. h. man kann für drei der vorhandenen Stoffe die Konzentrationen willkürlich annehmen, wodurch die der anderen, bezw. des anderen eindeutig bestimmt ist. Nimmt man noch den Gesamtdruck als eine der willkürlich Veränderlichen dazu, so ist natürlich nur noch für zwei Stoffe die Konzentration frei.

Das Gesetz für das Gleichgewicht in diesem Falle ist durch ganz dieselben Überlegungen ableitbar, wie sie S. 484 für den Fall des Gleichgewichts zweiter Ordnung gegeben sind. Nur nimmt die Formel, entsprechend den beiden möglichen Formen der Reaktionsgleichung, zwei verschiedene Gestalten an. Sind p_1, p_2, p_3 für die auf der einen und q_1, q_2 für die auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe die entsprechenden Teildrucke, so giebt die Formel:

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 = n_1 B_1 + n_2 B_2$$

die Gleichgewichtsbedingung

$$RT(m_1 d \ln p_1 + m_2 d \ln p_2 - n_1 d \ln q_1 - n_2 d \ln q_2) = 0,$$

und daraus

$$\frac{q_1^{n_1} q_2^{n_2}}{p_1^{m_1} p_2^{m_2}} = k'.$$

Die andere Reaktionsformel $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 = n B$ ergiebt in gleicher Weise

$$RT(m_1 d \ln p_1 + m_2 d \ln p_2 + m_3 d \ln p_3 - n \, d \ln q) = 0$$

und

$$\frac{q^n}{p_1^{m_1} p_2^{m_2} p_3^{m_3}} = k'.$$

Die Formen dieser Gleichungen zeigen ebenso, dass man von den vier auftretenden Druckwerten drei willkürlich annehmen darf, wodurch der vierte Wert bestimmt ist. Die Konstante k' ist wie früher als eine Funktion der Temperatur aufzufassen.

Ferner ergiebt sich aus den Formeln, dass der Gesamtdruck keinen Einfluss auf das Gleichgewicht hat, wenn die Bedingung $m_1 + m_2 = n_1 + n_2$, bezw. $m_1 + m_2 + m_3 = n$ erfüllt ist, denn dies ist die Bedingung dafür, dass sich ein gemeinsamer Faktor aus der Gleichung heraushebt. Es ist dies gleichzeitig die Bedingung dafür, dass sich bei der Reaktion der Gesamtdruck nicht ändert, denn gemäss der Bedeutung von m und n als Molekularkoëffizienten besagt sie, dass beim Verschwinden der einen Stoffe gleichviel Mole, d. h. gleiche Volume der anderen entstehen. Es hat also allgemein der Druck keinen Einfluss auf die Reaktion, wenn die Reaktion keinen Einfluss auf den Druck hat.

Ist die Gleichung nicht erfüllt, so hat eine Änderung des Druckes nach dem allgemeinen Grundsatz einen solchen Einfluss, dass die mit Druckverminderung verbundene Reaktion eintritt, wenn man den Druck durch Verminderung des Gesamtvolums zu erhöhen sucht, und umgekehrt. Der Betrag dieses Einflusses lässt sich durch naheliegende Rechnungen bestimmen.

6. **Einführung der Konzentration.** Definiert man wie früher die Konzentration durch den reziproken Wert des Volums, so ist sie gleich p/RT und die Gleichgewichtsgleichungen gehen über in

$$b_1^{n_1} b_2^{n_2} / a_1^{m_1} a_2^{m_2} = (RT)^{m_1 + m_2 - n_1 - n_2} k' = k,$$

bezw.

$$b^n / a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} = (RT)^{m_1 + m_2 - n_1 - n_2} k' = k,$$

wo mit a die Konzentrationen der in der Reaktionsgleichung links, und mit b die der rechts stehenden Stoffe bezeichnet werden.

Die Gleichungen gelten natürlich in ganz derselben Gestalt für verdünnte Lösungen und finden für letztere eine weit ausgedehntere ", als für Gase.

der Temperatur. Für den Einfluss der Temperatur auf eichgewicht gilt die allgemeine Gleichung vant' Hoffs:

$$d \ln k / dT = w / RT^2,$$

wo w die Reaktionswärme bei konstantem Volum bedeutet. Der Gleichgewichtskoëffizient k ist definiert durch die beiden Konzentrationsformeln

$$k = (b_1^{n_1} b_2^{n_2}) / (a_1^{m_1} a_2^{m_2}) \text{ und } k = (b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3}) / a^m.$$

Die Ableitung ist in nichts wesentlichem von der S. 492 gegebenen verschieden, so dass sie nicht wiederholt zu werden braucht.

Sie giebt den zahlenmässigen Ausdruck für den allgemeinen Satz, dass sich das Gleichgewicht mit der Temperatur in solchem Sinne verschiebt, dass die Reaktionswärme der Temperaturveränderung entgegenwirkt.

8. **Beispiele.** In der chemischen Litteratur ist kein Fall bekannt, in welchem die vorstehend entwickelten Formeln eine genügende Prüfung oder Bestätigung erfahren hätten. Der Fall, dass sich drei Gase zu einer gasförmigen Verbindung vereinigen, ist überhaupt vom Standpunkte der Massenwirkungslehre noch nicht untersucht worden. Über den anderen Fall: die Wechselwirkung zweier Gase unter Bildung zweier anderer haben wir eine Reihe von Untersuchungen; diese sind indessen noch nicht in solcher Weise durchgeführt, dass von einer wirklichen zahlenmässigen Prüfung der Theorie die Rede sein könnte.

Der Fall, um den es sich hier handelt, liegt beispielsweise bei dem Gleichgewichte zwischen den Gasen Kohlenoxyd, Wasserdampf, Kohlendioxyd und Wasserstoff vor. Die Reaktion

$$CO + H^2O = CO^2 + H^2$$

kann bei höheren Temperaturen sowohl vor- wie rückwärts stattfinden. Sie erfolgt ohne Änderung des Volums, ist also als vom Druck unabhängig zu erwarten. Die Bildungswärmen der vier Stoffe (Wasser als Dampf gerechnet) ergeben für die Reaktion, vorwärts gelesen, eine Wärmeaufnahme von 100 K; es ist somit zu erwarten, dass bei niedriger Temperatur verhältnismässig mehr Wasserstoff und Kohlendioxyd, bei höherer mehr Kohlenoxyd und Wasserdampf entstehen werden.

Die wissenschaftliche Untersuchung dieser Reaktion hat eine interessante Geschichte. Der erste, welcher sie unter allgemeinen Gesichtspunkten studierte, war R. Bunsen[1]), der sie als einen von möglichen Nebenerscheinungen besonders freien Fall der Wirkung der chemischen Verwandtschaft wählte, um deren Gesetze kennen zu lernen (S. 54). Die Versuche wurden so angestellt, dass Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff mit unzureichenden Mengen Sauerstoff im Eudiometer verpufft wurden. Es stellt sich dann ein chemisches Gleichgewicht

[1]) Lieb. Ann. 85, 137. 1853.

rischen den genannten Gasen her, dessen Verhältnis durch die Anase des Rückstandes gemessen werden kann.

Das Ergebnis, zu welchem Bunsen gelangte, war sehr auffallend. r fand, dass die gleichzeitig entstehenden Oxydationsprodukte Wasserampf und Kohlendioxyd in einem einfachen stöchiometrischen Verältnisse zu einander standen. Ferner fand er, dass bei stetiger Verehrung des einen oxydierbaren Stoffes gegenüber dem anderen dies eilungsverhältnis anfangs konstant blieb, und dann sprungweise auf nen anderen Wert überging, welcher wieder ein einfaches stöchioetrisches Verhältnis des Wassers und Kohlendioxyds aufwies.

Bunsen war mit Recht erstaunt über dies unerwartete Ergebnis id prüfte es deshalb an anderen Beispielen. Die mit dieser Reaktion i engen Zusammenhange stehende Einwirkung des Wasserdampfes auf ühende Holzkohle giebt ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd id Kohlendioxyd, das im Volumverhältnisse 56·5 : 28·7 : 14·8, also sehr ihe im Verhältnis 4 : 2 : 1 stand, und auch eine alte Analyse des eichen Gasgemisches von Dulong hatte die gleiche Beziehung ergeben. ndlich wurden einfache stöchiometrische Verhältnisse bei der unvollmmenen Verbrennung des Cyans erhalten, wo Stickstoff, Kohlenoxyd id Kohlendioxyd im Verhältnis 3 : 2 : 4 auftraten.

Es war also ganz gerechtfertigt, wenn Bunsen die beobachteten rscheinungen als wahrscheinlich allgemein ansah. Er sprach allerngs aus, dass das Stattfinden solcher Beziehungen erst bei flüssigen ebilden nachgewiesen werden müsste; aber auch diese Bestätigung hien sich aus den nach dieser Richtung von ihm veranlassten Verchen[1]) zu ergeben.

Ja selbst bei Gelegenheit viel späterer Untersuchungen in diesem id einem ähnlichen Gebiete, bei dem Studium der langsamen Verennung von Gasgemischen unter dem Einflusse des feinzerteilten atins, welches E. v. Meyer[2]) unternommen hatte, glaubte dieser eine irchgängige Bestätigung des von Bunsen aufgestellten Gesetzes aus inen Zahlen ableiten zu müssen.

Dass es sich hier um merkwürdige Zufälligkeiten einerseits und n eine nicht genügend kritische Verwertung der Beobachtungsdaten idererseits handelte, ist hernach erst von Horstmann[3]) gezeigt worden. ieser hatte auf Grund der von ihm zuerst entwickelten Theorie des iemischen Gleichgewichts bei Gasen (S. 113) die zugehörige Gleich-

[1]) Lieb. Ann. 85, 103. 1853

[2]) Journ. f. pr. Chemie 10, 273. 1874.

[3]) Lieb. Ann. 190, 228. 1877.

gewichtsgleichung abgeleitet, welche wegen $m_1 = m_2 = n_1 = n_2 = 1$ die Gestalt annimmt

$$q_1 q_2 / p_1 p_2 = a_1 a_2 / b_1 b_2 = f(T)$$

und aus ihr sachgemäss geschlossen, dass die Änderung der Mengenverhältnisse der vier Stoffe notwendig stetig verlaufen muss und keine Sprünge zeigen kann. Bei der Wiederholung der Versuche von Bunsen entdeckte er auch eine damals nicht vermutete Fehlerquelle, die in der Anwendung feuchter Gase lag. Denn da der Wasserdampf einer der Stoffe ist, die sich am Gleichgewicht beteiligen, so wird dieses durch die Gegenwart wechselnder Mengen von Wasser natürlich beeinflusst.

Ferner aber fand Horstmann, dass der Gleichgewichtskoëffizient $k' = p_1 p_2 / q_1 q_2$ für vergleichbare Versuche sich allerdings nahezu konstant erwies, für das ganze untersuchte Gebiet dagegen zwischen 3·6 und 6·2 sich veränderlich zeigte. Um die Bedeutung dieses Ergebnisses zu beurteilen, muss man sich die Art der Versuchsanstellung vergegenwärtigen.

Es wurden zu Gemengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff unzureichende Mengen Sauerstoff gesetzt und das Ganze zur Explosion gebracht. Die dabei erreichte Temperatur hängt ausser von der Zusammensetzung des Gases noch von der Weite des Eudiometers ab, und ist insbesondere an den Wänden desselben niedriger, als in der Axe. Diese Temperatur bleibt nur eine sehr kurze Zeit bestehen, und dann kühlt sich das Ganze schnell ab. Während der Abkühlung findet noch eine Verschiebung des Gleichgewichts statt, da dieses von der Temperatur abhängt; andererseits nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell wegen der fallenden Temperatur ab. Das schliessliche Ergebnis des Explosionsversuches ist daher ein Erfolg dieser verschiedenen Umstände, deren Betrag sich nicht leicht abschätzen lässt, und die beobachteten Zahlen werden nur ein einigermassen verwischtes Bild der einfachen Verhältnisse geben, die sich bei konstanter Temperatur und vollständiger Einstellung des entsprechenden Gleichgewichts zeigen würden[1]).

Fig. 215 zeigt die von Horstmann beobachteten Gleichgewichtskoëffizienten $k' = \frac{H^2O \times CO}{CO^2 \times H^2}$ als Ordinaten der ausgezogenen Linie.

[1]) Man würde sich den idealen Verhältnissen viel mehr nähern, wenn man das Gleichgewicht sich in Gegenwart eines Beschleunigers (z. B. feinzerteiltes Platin) bei konstanter Temperatur herstellen liesse, und die Abkühlung möglichst schnell an einer Stelle vornähme, wo der Beschleuniger nicht zugegen ist. Die Aufgabe lässt sich mittelst Durchleitens des Gasgemisches durch ein passend beschicktes und erhitztes Rohr unschwer lösen.

Als Abscissen sind dabei die Prozente verbrennbaren Gases in der angewandten Mischung eingetragen. Gleichen Anteilen derselben entsprechen annähernd gleiche Maximaltemperaturen in dem Reaktionsgemisch. Deshalb sind in der Figur gleichzeitig die Temperaturen (punktierte Linie) eingetragen, wie sie sich aus Bunsens Messungen der bei der Verbrennung erreichten Maximaldrucke ergeben. Die dazu gehörigen Zahlen finden sich auf der rechten Seite der Zeichnung.

Eine Bestätigung der Angemessenheit seiner Auffassung, dass die Verbrennungstemperatur wesentlich von dem Bruchteil der verbrennenden Gase im Gemenge abhängt, hat Horstmann schliesslich dadurch erbracht, dass er einen Teil der nichtverbrennenden Gase durch Stickstoff ersetzte. Dadurch blieb die Endtemperatur wesentlich unverändert,

Fig. 215.

während die Teildrucke der reagierenden Gase ganz andere Werte annahmen. Das Ergebnis war, dass doch die früheren Teilungskoëffizienten erhalten wurden.

Was nun den auffallenden Gang der Koëffizienten mit der Temperatur angeht, so ist zunächst aus der allgemeinen Gleichung auf S. 942 zu folgern, dass bei steigender Temperatur die Reaktion vorwiegen wird, welche Wärme verbraucht. Dies ist die Bildung von Kohlenoxyd und Wasserdampf auf Kosten von Wasserstoff und Kohlendioxyd. In der That liegt die Änderung der Koëffizienten in dieser Richtung, denn das Anwachsen von $k = H^2O \times CO / CO^2 \times H^2$ mit steigender Temperatur bedeutet, dass Wasserdampf und Kohlenoxyd zunimmt und die anderen beiden Gase abnehmen, wenn die Temperatur erhöht wird. Der S. 942 auf 100 K berechnete Wert dieser Reaktionswärme bezieht sich auf Zimmertemperatur; es muss daher gefragt werden, in welcher Weise sich diese Zahl mit steigender Temperatur ändert. Während man die Wärmekapazitäten von Wasserstoff und

Kohlenoxyd als nicht erheblich verschieden ansehen kann, ist die des Kohlendioxyds sicher grösser, als die des Wasserdampfes. Denn wenn auch Mallard und Le Chatelier einerseits, Berthelot und Vieille andererseits die einzelnen Werte ziemlich verschieden gefunden haben (**2**, 1, S. 100 und 171) so stimmen sie doch in Bezug auf das Zeichen des Unterschiedes überein.

Hieraus folgt, dass die oben angegebene Reaktionswärme mit steigender Temperatur kleiner werden muss und möglicherweise an einer Stelle durch Null geht. Die Folge eines solchen Verhaltens der Reaktionswärme ist bereits an früherer Stelle entwickelt worden: der Gleichgewichtskoëffizient muss durch einen Maximalwert gehen, und darüber hinaus wieder abnehmen. In der That zeigen die von Horstmann gemessenen Werte ein solches Verhalten, und lassen daher vermuten, dass auch die Reaktionswärme den erwarteten Gang zeigen wird.

Eine genauere Berechnung dieser Verhältnisse würde erst lohnend sein, wenn durch Versuche der oben (S. 944, Anmerkung) angedeuteten Art genauere Auskunft über die Beziehung zwischen Temperatur und Gleichgewichtskoëffizienten gewonnen ist. Inzwischen können die Versuche von Horstmann unter den gemachten Einschränkungen und bei dem vollständigen Mangel an anderen, ähnlichen Untersuchungen als zwar nicht eigentlich als Bestätigungen der Theorie, aber doch als mit ihr nicht im Widerspruche angesehen werden kann.

9. **Fortsetzung.** Die Berechnung der Temperatur bei den Versuchen von Horstmann beruht auf der Annahme, dass die Wärmekapazität der Gase konstant sei. Dies ist nicht richtig, und die thatsächlichen Temperaturen sind, da die Wärmekapazität mit steigender Temperatur stark zunimmt (**2**, 1, 93ff.), niedriger als die berechneten. Die erforderlichen Umrechnungen sind auf Grundlage der nachstehenden Annahmen über die Wärmekapazität der Gase

permanente Gase	$4{\cdot}67 + 0{\cdot}00122\,T$
Kohlendioxyd	$6{\cdot}50 + 0{\cdot}00387\,T$
Wasserdampf	$5{\cdot}78 + 0{\cdot}00286\,T$

von C. Hoitsema[1]) ausgeführt worden und haben die nachstehende Tabelle ergeben:

Temp.	Konstante
2500°	6·0
2550	6·5
2550	6·25
2600	6·3

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **24**, 695. 1898.

Temp.	Konstante
2700°	6·85
2725	6·5
2800	5·6
2950	6·0

Wie man sieht, schwanken die Konstanten ziemlich unregelmässig; e lassen indessen mit einiger Deutlichkeit einen maximalen Wert in r Nähe von 2670° erkennen. Aus der Reaktionswärme von 101 K ı Verein mit den obenstehenden Zahlen über die Wärmekapazitäten r beteiligten Gase bei hohen Temperaturen berechnet Hoitsema für e Lage des Maximums die Temperatur 2825°. Er giebt ferner eine berlegung, dass bei diesen Temperaturen bereits die Dissociation des ohlenoxyds und des Wasserdampfes sich zu bethätigen anfangen. ierdurch würde die Wärmeentwicklung geringer und die berechnete aximaltemperatur sinkt, nähert sich also der aus Horstmanns Zahlen ch ergebenden. (Doch dürfte dieser Einfluss sich bereits in den ärmekapazitäten geltend gemacht haben.)

Ferner zieht Hoitsema Versuche über Temperatur und die Zummensetzung der Gase bei der Verbrennung von Explosivstoffen herbei. lche Stoffe vom Typus der Schiessbaumwolle enthalten allerdings ben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff; dieser ht aber bei den hohen Temperaturen in den elementaren Zustand er und beeinflusst somit nur den Teildruck, nicht die Gleichgewichtsnstante. Da diese Stoffe etwas weniger Sauerstoff zu enthalten pflegen, s zum vollständigen Übergange in Kohlendioxyd und Wasser erforderh ist, so stellen sich die Bedingungen unseres Gleichgewichts hier eichfalls ein. Er benutzt hierzu Versuche von Mac Nab und Ristori[1]) d berechnet aus deren Ergebnissen folgende Tabelle:

Temp.	Konstante
2115°	3·62
2280	4·13
2350	4·47
2415	4·10
2535	4·54
2650	4·56
2730	4·67
2880	4·94

Die Konstanten zeigen einen aufsteigenden Gang mit der Temratur, sind aber alle kleiner, als die Horstmannschen Werte und hliessen sich diesen nicht an. Eine Erklärung ergiebt die Überlegung,

[1]) Proc. Roy. Soc. 56, 8. 1894.

dass bei der Versuchsanordnung die Abkühlung der Gase nach der Reaktion nicht so schnell erfolgt ist, wie bei Horstmann. Es war also Gelegenheit vorhanden, dass das bei der hohen Temperatur erreichte Gleichgewicht sich während der Abkühlung noch um ein Merkliches nach der Seite der niedrigeren Temperaturen verschob. Da die Konstanten mit fallender Temperatur kleiner werden, so entspricht dies der beobachteten Beziehung zwischen beiden Versuchsreihen. Das Maximum wird nicht erreicht.

10. **Eine feste Phase neben einer gasförmigen.** Von den vier Freiheiten eines gasförmigen Gebildes dritter Ordnung fällt eine fort, wenn eine feste Phase auftritt, und es bleiben nur drei übrig. Eine wird durch die Temperatur in Anspruch genommen, die beiden übrigen gewähren für die Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Gasphase eine entsprechende Mannigfaltigkeit.

Die Gleichgewichtsisotherme kann in diesem Falle verschiedene Formen annehmen, je nach der Gleichung für den Vorgang und je nach der Seite der Gleichung, auf welcher die feste Phase erscheint. In dem Falle $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 = n B$ kann entweder einer der drei Stoffe links oder der eine Stoff rechts fest sein; darnach wird in der Gleichgewichtsgleichung entweder eine der Konzentrationen a oder die Konzentration b konstant. In dem Falle der Gleichung $m_1 A_1 + m_2 A_2 = n_1 B_1 + n_2 B_2$ ist es gleichgültig, welcher der Stoffe fest wird und dadurch eine konstante wirksame Menge erhält, denn es entsteht nur eine typische Form der Gleichgewichtsgleichung, die mit der zweiten oben erwähnten übereinstimmt.

Bringt man die konstante Konzentration in dem Koëffizienten k unter, der demnach mit K bezeichnet werden soll, so giebt der erste Fall die Gleichungen

$$a_1^{m_1} . a_2^{m_2} . a_3^{m_3} = K \quad \text{und} \quad a_1^{m_1} . a_2^{m_2} / b^n = K,$$

während der zweite die Gleichung $a_1^{m_1} . a_2^{m_2} / b_1^{n_1} = K$ giebt, die mit der zweiten obigen übereinstimmt. Formell bleiben somit nur zwei Fälle übrig.

11. **Beispiele.** Für den ersten Fall, dass drei gasförmige Stoffe unter Bildung eines festen aufeinander einwirken, ist mir kein durchgearbeitetes Beispiel bekannt. Für den zweiten Fall des Austausches zwischen drei Gasen und einem festen Stoffe giebt es ein Beispiel, das zwar vom Standpunkte der chemischen Mechanik nicht völlig durchgearbeitet ist, dessen technische Wichtigkeit es aber rechtfertigt, wenn etwas näher darauf eingegangen wird.

Es ist dies die Reaktion, welche sich zwischen Kohlenstoff und Wasserdampf vollzieht und die zu dem sogenannten Wassergas führt. Die Wechselwirkung kann nach einer der beiden folgenden Gleichungen stattfinden:

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

und

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Während also im ersten Falle Kohlendioxyd und Wasserstoff nebeneinander entstehen, sind im zweiten Falle die Produkte Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Thatsächlich werden im allgemeinen beide Reaktionen gleichzeitig nebeneinander stattfinden, und es entsteht die Frage, wie man diesen verwickelteren Fall zu behandeln hat. Die Antwort ergiebt sich aus dem Daltonschen Gesetz: es wird jede Reaktion so stattfinden, als wäre das reaktionsfremde Gas nicht vorhanden, und daher werden zunächst für die beiden Vorgänge zwei unabhängige Gleichgewichtsgleichungen anzusetzen sein.

Bezeichnen wir die Konzentration des Wasserdampfes mit w, die des Wasserstoffs mit h, die des Kohlenoxyds mit o und die des Kohlendioxyds mit d, so werden die Gleichungen gelten:

$$d.h^2/w^2 = k_1 \text{ und } oh/w = k_2.$$

Beide sind insofern unabhängig voneinander, als das Gleichgewicht durch das reaktionsfremde Kohlenoxyd, bezw. Kohlendioxyd nicht beeinflusst wird. Doch sind sie insofern abhängig voneinander, als die Konzentration des Wasserstoffs und des Wasserdampfes durch beide Gleichgewichte bestimmt wird.

Die Erfahrung hat nun zunächst ergeben, dass bei niedrigeren Temperaturen die erste Reaktion bedeutend vorwiegt, so dass wir vorläufig annehmen können, sie fände allein statt. Die Gleichgewichtsformel $d.h^2/w^2 = k_1$ lässt folgende Eigentümlichkeiten erwarten.

Das Volum nimmt durch die Reaktion zu; es wird also sich das Gleichgewicht im Sinne der Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxyd verschieben, wenn der Druck vermindert wird.

Für eine bestimmte Konzentration des Wasserdampfes kann das Verhältnis zwischen Kohlendioxyd und Wasserstoff jeden beliebigen Wert haben, da es immer möglich ist, den Ausdruck $d.h^2$ auf einen vorgeschriebenen Betrag zu bringen. Bei der Bereitung des Wassergases durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle wird indessen diese Freiheit beschränkt, da die Konzentration des Wasserstoffs immer zweimal so gross wird, wie die des Kohlendioxyds. Es ist also in

diesem Falle h = 2d und die Gleichgewichtsgleichung nimmt durch diese Substitution die Gestalt an

$$4d^3/w^2 = k,$$

in welcher Gestalt sich die Beziehung am leichtesten prüfen, bezw. der Gleichgewichtskoëffizient am bequemsten bestimmen lässt.

In der Litteratur habe ich kaum Daten gefunden, auf die sich eine Berechnung des Koëffizienten gründen liesse (s. w. u.). Von Lang[1]) ist beobachtet worden, dass die Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle bereits bei etwa 600° beginnt, und dass dabei fast ausschliesslich Kohlendioxyd neben dem Wasserstoff entsteht. Leider enthalten aber seine Analysen keine Angaben über die Konzentration des Wasserdampfes im Gasgemenge, so dass sie sich nicht berechnen lassen.

Was den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion anlangt, so ist der Vorgang mit einer sehr bedeutenden Energieaufnahme verbunden. Für dampfförmiges Wasser berechnet sich die Gleichung

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 - 217\,K,$$

woraus zu schliessen ist, dass ein um so grösserer Anteil des Wasserdampfes zersetzt werden wird, je höher die Reaktionstemperatur steigt. Wegen des grossen Betrages der Reaktionswärme ist ein sehr bedeutender Temperaturkoëffizient der Gleichgewichtsgrösse zu erwarten. Nimmt man auf die unzweifelhafte Veränderlichkeit der Reaktionswärme mit der Temperatur keine Rücksicht, so ergiebt sich $d \ln k / dT = 0{\cdot}01$ bei 1000° abs, d. h. der Gleichgewichtskoëffizient ändert sich bei dieser Temperatur für jeden Grad um ein Hundertstel seines Wrtes.

Diese Bestimmung ist sicher etwas zu gross, da die Wärmekapazität des Kohlendioxyds grösser ist, als die des Wasserdampfes (S. 946); doch wird die Grössenordnung richtig sein.

Diese Verhältnisse laden sehr zu einer genaueren Untersuchung ein, die kaum erheblichen technischen Schwierigkeiten unterworfen sein dürfte.

Die zweite Gleichung

$$C + H_2O = CO + H_2$$

findet bei höheren Temperaturen statt und ist bei 1000° C. ganz überwiegend. Lang[2]) fand bei dieser Temperatur folgende Teildrucke in Atmosphären:

CO_2	0·012
CO	0·296
H_2	0·303
H_2O	0·031

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 173. 1888.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 182. 1888.

Wie man sieht, ist der Anteil Kohlendioxyd sehr gering geworden. Berechnet man hieraus den Gleichgewichtskoëffizienten $k_2 = h.o/w$, indem man die Konzentration bei 1000° und Atmosphärendruck als Einheit annimmt, so folgt $k_2 = 2·9$.

Aus dem gleichen Zahlenmaterial lässt sich der Koëffizient $k_1 = h^2 d/w^2$ berechnen und ergiebt sich zu 1·1. Da in diese Rechnung der sehr kleine Wert für d eingeht, so ist das Ergebnis entsprechend unsicher, und wir werden in der That später Anlass finden, den Wert für zu gross anzusehen.

Auch bei der zweiten Reaktion sind Einflüsse des Druckes und der Temperatur zu erwarten, die in gleichem Sinne liegen, wie bei der vorigen Reaktion, nur noch grössere Beträge haben. Für den Druck ergiebt sich dies daraus, dass sich das Volum durch die Reaktion verdoppelt, während es beim ersten Vorgange nur auf 1·5 ging. Für die Temperatur folgt eine stärkere Beeinflussung des Koëffizienten daraus, dass die Reaktionswärme noch beträchtlicher negativ ist, da sie — 317 K für ein Mol beträgt. Bei 1000° A würde daher der Temperatureinfluss auf den Gleichgewichtskoëffizienten nicht weniger als 1·5 Prozent für den Grad betragen.

12. **Abgeleitete Gleichungen.** Zieht man die beiden Gleichungen, die im vorigen Abschnitt behandelt worden sind, voneinander ab, so folgt:

$$\begin{array}{l} C + 2H_2O = CO^2 + 2H_2 \\ C + H_2O \ = CO + H_2 \\ \hline H_2O + CO = CO_2 + H_2, \end{array}$$

d. h. der Unterschied beider Gleichungen ergiebt die Reaktionsgleichung, welche früher (S. 942) als einziges einigermassen bekanntes Beispiel einer Reaktion dritter Ordnung zwischen Gasen behandelt worden ist.

Schreibt man die entsprechenden Gleichgewichtsgleichungen und dividiert sie ineinander, so folgt

$$\begin{array}{c} d.h^2/w^2 = k_1 \\ o.h/w = k_2 \\ \hline \frac{wo}{dh} = \frac{k_2}{k_1} \end{array}$$

d. h. der Gleichgewichtskoëffizient der Gasreaktion ergiebt sich als Quotient der beiden Reaktionen mit festem Kohlenstoff. Nun war oben $k_2 = 2·9$ und $k_1 = 1·1$ gefunden worden; das Verhältnis beider ist 2·6 bei 1000° C.

Andererseits folgt aus den Messungen Horstmanns, dass bei dieser Temperatur der Koëffizient der Gasreaktion 3·6 beträgt. Der Unter-

schied zwischen beiden Zahlen ist zwar gross; er ist aber doch nicht gross genug, um nicht die Hoffnung zu lassen, dass eine eingehendere und genauere Untersuchung der hier vorhandenen Gleichgewichtsverhältnisse Resultate geben würde, die sich mit der Theorie in gutem Einklange befinden.

Multipliziert man die zweite Gleichung mit 2 und zieht von ihr die zweite ab, so ergiebt sich

$$\begin{array}{r} 2C + 2H_2O = 2CO + 2H_2 \\ C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 \\ \hline C + CO_2 = 2CO \end{array},$$

d. h. die gleiche Reaktion steht auch mit der bekannten Einwirkung des Kohlendioxyds auf Kohle im Zusammenhange.

Dieser Zusammenhang lässt sich auch auf die Gleichgewichtsgleichungen übertragen. Erhebt man die zweite Gleichung ins Quadrat und dividiert sie durch die erste, so folgt

$$\begin{array}{r} o^2h^2/w^2 = k_2{}^2 \\ dh^2/w^2 = k_1 \\ \hline o^2/d = k_2{}^2/k_1. \end{array}$$

Diese Gleichung stellt das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Kohle dar. Wie aus der chemischen Gleichung hervorgeht, handelt es sich hier um einen Vorgang zweiter Ordnung mit einer festen Phase, welcher ein Beispiel für den S. 505 erwähnten ersten Fall bildet.

Eine Untersuchung dieser Gleichgewichte ist in jüngster Zeit von O. Boudouard[1]) vorgenommen worden, welcher bei 650° 0·61, bei 800° 0·07 und bei 925° 0·04 Kohlendioxyd in dem Gemische nach Erreichung des Gleichgewichts gefunden hatte. Die beiden ersten Versuchsreihen waren in geschlossenen Gefässen aus Glas, bezw. Porzellan angestellt worden, welche mit Kohlendioxyd gefüllt und geschlossen worden waren. Der letzte Versuch ist unter Durchleiten des Gases durch eine mit Kohle beschickte Röhre angestellt worden.

Er vereinigt seine Versuchsergebnisse durch die Formel $\ln c/c_1{}^2 = L/RT + \text{Konst.}$, wo c die Konzentration des Kohlendioxyds, c_1 die des Kohlenoxyds und L die Reaktionswärme ist. Wird diese von der Temperatur unabhängig und gleich 420 K gesetzt, so ergiebt sich, wenn

[1]) Comptes rendus **128**, 822. 824. 1522. 1524. 1889; ib. **130**, 132. 1900.

die angegebenen Zahlen als Konzentrationen gerechnet werden, die Konstante zu 0·214, 0·222 und 0·206, also recht konstant[1]).

Benutzt man die Angabe, dass bei 925° 4 % Kohlendioxyd im Gemenge enthalten sind, so ergiebt sich für o^2/d der Wert 23. Aus den oben geschätzten Werten von k_1 und k_2 berechnet sich nur 10. Hier liegen also noch sehr grosse Unterschiede vor, die aufzuklären sind.

Die Gesamtheit dieser Vorgänge bietet ein Ganzes, das für die experimentelle Behandlung von theoretischen Gesichtspunkten aus ganz besonders geeignet ist. Hierzu kommt die sehr erhebliche technische Bedeutung dieses Problems. Die hier erörterten Vorgänge finden bei allen Verbrennungen von technischen Brennmaterialien statt, und regeln insbesondere die Erscheinungen bei der Herstellung gasförmiger Brennstoffe aus festen. Solche aber spielen unter dem Namen Generatorgas, Wassergas, Dowsongas u. s. w. eine täglich wachsende Rolle, da sie eine viel rationellere Ausnutzung der Wärme gestatten, als die festen Brennmaterialien und da sie sich viel leichter rauchlos verbrennen lassen, als diese. Dazu kommt noch die Möglichkeit, bei der vorgängigen Vergasung den Stickstoffgehalt der Brennstoffe in Gestalt von wertvollem Ammoniak zu gewinnen. Alle diese Umstände vereinigen sich, um der Heiztechnik die Richtung auf gasförmige Heizmaterialien zu geben, und die genaue Kenntnis der hier geschilderten Gleichgewichte ist die Grundlage einer rationellen Gewinnung der letzteren. Ein Punkt, der sich schon aus den dürftigen Kenntnissen ergiebt, die wir hier zur Zeit besitzen, hat bereits technische Anwendung gefunden. Es ist der Umstand, dass bei niedriger Temperatur die Reaktion vorwiegen muss, welche Kohlendioxyd neben Wasserstoff giebt, während bei höherer Temperatur immer mehr Kohlenoxyd entsteht. Will man das letztere Gas wegen seiner Giftigkeit möglichst vermeiden, so muss die Vergasung bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt werden. Gleichzeitig ist dies die günstigste Bedingung zur Gewinnung des Ammoniaks. Die

[1]) Es ist in dieser Rechnung ein Widerspruch enthalten, den ich nicht zu deuten vermag. Aus der Versuchsbeschreibung geht nicht hervor, ob die Röhren bei Zimmertemperatur oder bei der Versuchstemperatur mit Kohlendioxyd gefüllt und verschlossen wurden. Nimmt man das letztere an, gemäss der Angabe (S. 133), dass der Druck immer gleich einer Atmosphäre gewesen sei, so dürfen offenbar nicht die Teildrucke im Gemische gleich den Konzentrationen gesetzt werden, sondern diese müssen erst bezüglich der Temperatur reduziert werden. Nimmt man umgekehrt an, dass die Gefässe bei Zimmertemperatur verschlossen wurden, so ist die Berechnung der Konzentrationen für die beiden ersten Versuchsreihen zwar richtig, nicht aber für die dritte, denn bei dieser hat Atmosphärendruck unter der Versuchstemperatur geherrscht.

nach dieser Richtung angestellten Versuche[1]) scheinen bereits wichtige technische Erfolge ergeben zu haben.

13. **Allgemeines über abgeleitete Gleichungen.** Die Darlegungen des vorigen Abschnittes haben die Zusammenhänge gezeigt, welche sich zwischen verschiedenen Reaktionen in Bezug auf deren Gleichgewichtskoëffizienten herstellen können. Die sich hieraus ergebende Möglichkeit, die Gleichgewichtskoëffizienten auch für solche Vorgänge zu berechnen, welche nicht unmittelbar gemessen worden sind, oder gemessen werden können, ist von so grosser Bedeutung für die chemische Mechanik, dass eine allgemeinere Betrachtung der Aufgabe wünschenswert erscheint.

Die Möglichkeit für die Aufstellung dieser Beziehungen tritt ein, wenn in verschiedenen chemischen Gleichungen dieselben Stoffe vorkommen. Da die Gleichgewichtsgleichungen immer die Form eines Produkts der entsprechenden Konzentrationen mit positiven oder negativen Exponenten haben, so ist es immer möglich, durch Division zweier derartiger Gleichungen, die gleiche Glieder enthalten, nötigenfalls nach Potenzierung einer von ihnen, ein oder einige Glieder zum Verschwinden zu bringen. Dadurch entsteht eine neue Gleichgewichtsgleichung, die sich immer auf eine mögliche chemische Reaktion bezieht.

Um die letztere Behauptung einzusehen, braucht man sich nur zu erinnern, dass jeder Gleichgewichtsgleichung eine chemische Reaktionsgleichung entspricht, in welcher die Stoffe additiv verbunden sind und in welcher die Exponenten als Molekularkoëffizienten erscheinen. Die eben geschilderte Operation der Division zweier Gleichgewichtsgleichungen entspricht der Subtraktion der Reaktionsgleichungen, und die nötigenfalls ausgeführte Potenzierung einer Multiplikation mit demselben Faktor. Durch eine solche Verbindung zweier Reaktionsgleichungen entsteht immer eine neue Reaktionsgleichung, welche einen formell möglichen Vorgang ausdrückt, denn die Bedingung hierfür, die Gleichheit der auf beiden Seiten auftretenden Stoffsummen, ist immer erfüllt.

Die Art der abgeleiteten Gleichungen ergiebt sich nun hieraus leicht. Betrachten wir zwei Reaktionsgleichungen, mit n_1 und n_2 Gliedern, so entsteht durch Elimination eines beiden gemeinsamen Gliedes eine Gleichung mit $n_1 - 1 + n_2 - 1 = n_1 + n_2 - 2$ Gliedern. Zwei Gleichungen erster Ordnung, die je zwei Glieder enthalten, können hiernach nur zu einer Gleichung mit $2 + 2 - 2 = 2$ Gliedern führen, er-

[1]) Humphrey, The Mond Gas Producer Plant. Proc. Inst. Civil Engineers, *London* 1897.

geben also wieder einen Vorgang erster Ordnung. Zwei Gleichungen zweiter Ordnung ergeben eine Gleichung mit vier Gliedern, also einen Vorgang dritter Ordnung, während eine Gleichung erster und eine zweiter Ordnung eine Gleichung zweiter Ordnung ergiebt.

Diese Beträge geben indessen nur die Höchstzahl an, die eintritt, wenn die beiden vereinigten Gleichungen nur einen einzigen Stoff gemeinsam enthalten. Sind deren mehrere vorhanden, so wird die Ordnung der resultierenden Gleichung niedriger.

Hierbei tritt noch der besondere Umstand ein, dass wenn z. B. zwei gemeinsame Stoffe in den Gleichungen vorhanden sind, diese nicht gleiche Molekularkoëffizienten, bezw. Exponenten zu haben brauchen; das Gegenteil ist häufiger. Dann liegt die Möglichkeit einer zweifachen Art der Elimination vor, indem man entweder den einen oder den anderen gemeinsamen Stoff ganz eliminiert; als Koëffizient des übrig bleibenden Stoffes erscheint dann je nachdem die Summe oder der Unterschied der Koëffizienten desselben in den ursprünglichen Gleichungen.

Diese Rechnungen haben, wie man sieht, eine grosse Ähnlichkeit mit den thermochemischen Rechnungen für die mittelbare Bestimmung von Energieunterschieden zwischen Stoffen für Reaktionen, die man nicht unmittelbar messen kann oder will (2, 1, 77). Man kann auch den Gleichgewichtsgleichungen eine vollkommen entsprechende Form geben, wenn man sie logarithmiert, wodurch sie als Summen von positiven oder negativen Gliedern erscheinen, deren jedes einem vorhandenen Stoffe entspricht. Diese Summen sind gleich dem Logarithmus des Gleichgewichtskoëffizienten, und die letzteren Werte verhalten sich bei der Rechnung ganz wie die Energiegrössen bei der thermochemischen Rechnung.

Die Ursache dieser Übereinstimmung liegt darin, dass die das chemische Gleichgewicht bestimmende Grösse, das thermodynamische Potential (S. 878), für nebeneinander befindliche Stoffe dieselbe additive Beziehung zeigt, wie die Gesamtenergie. Man hätte daher die eben erörterten Verhältnisse aus dieser Theorie unmittelbar ableiten können; dem Charakter dieses Werkes entsprechend habe ich aber vorgezogen, sie an der Hand der Einzelbeobachtung zu entwickeln, und will auch an dieser Stelle nicht versäumen, die vorhandenen grossen Lücken in der experimentellen Bewährung der Theorie nochmals zu betonen.

14. Zwei feste Stoffe neben Gasen. Untersucht man die beiden Formen der Gleichung dritter Ordnung auf die Möglichkeiten, welche

eintreten, wenn von den veränderlichen Konzentrationen zwei durch das Auftreten fester Stoffe konstant werden, so ergeben sich nur zwei Fälle, die durch die Formeln

$$a_1^{m_1} a_2^{m_2} = k \quad \text{und} \quad a^m / b^n = k$$

gekennzeichnet sind. Es können mit anderen Worten die übrigen veränderlichen Konzentrationen entweder beide auf einer Seite der Reaktionsgleichung auftreten, oder auf beiden.

Das Verhalten derartiger Gebilde braucht nicht von neuem geschildert zu werden, da es vollkommen dem der Gebilde zweiter Ordnung entspricht, in denen neben Gasen eine feste Phase anwesend ist (S. 504 ff.).

15. **Beispiele.** Für den ersten Fall $a_1^{m_1} a_2^{m_2} = k$ weiss ich kein Beispiel anzuführen.

Der zweite Fall $a^m / b^n = k$ ist experimentell belegt, wenn auch wie die meisten derartigen Beispiele in einer für die heutigen Ansprüche nicht genügenden Weise. Das erste hier auftretende Beispiel hat zudem ein nicht geringes geschichtliches Interesse.

Es handelt sich um die Reaktion zwischen Wasserdampf, Wasserstoff, Eisen und Eisenoxyd, von der schon Berzelius konstatiert hatte, dass die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf und die Reduktion des entstandenen Oxyds durch Wasserstoff bei derselben Temperatur stattfinden; dieser grosse Forscher hat auch die Bedeutung der Thatsache für die Theorie der chemischen Verwandtschaft nicht übersehen.

Gleichfalls als eine Erscheinung von theoretischer Wichtigkeit hat Deville den Fall eingehend untersucht und ihn allerdings dabei stark missdeutet. Dass Devilles Versuchsergebnisse mit der Theorie der Massenwirkung in vollständigem Einklange, und nicht wie ihr Autor wollte, im Gegensatze stehen, wurde dann von mir in der ersten Auflage dieses Werkes gezeigt[1]).

Es ist der Mühe wert, den Gedankengang Devilles kennen zu lernen, der durch seine Studien der Dissociationserscheinungen so viel für die experimentelle Erforschung der Gesetze der chemischen Massenwirkung gethan hat, und der dabei der Meinung war, eben durch dieselben Arbeiten die Annahme einer solchen Wirkung, als im Widerspruche mit den Thatsachen stehend, aus der Wissenschaft entfernt zu haben.

Deville beginnt seine erste Mitteilung[2]) mit einigen methodischen

---

[1]) Lehrb. d. Allg. Chemie **2**, 666. 1887.

[2]) Comptes rendus **70**, 1105 und 1201. 1870; ib. **71**, 30. 1871; auch Lieb. Ann. **157**, 71. 1872.

Erörterungen, in denen er einen Gegensatz zwischen der Mathematik und den physischen Wissenschaften aufstellt; die erste entwickle aus willkürlichen Annahmen ihre Schlüsse, sei daher ausschliesslich eine Schöpfung unseres Geistes. Die physischen Wissenschaften sollen nun die Thatsachen darstellen und keine Zuthaten unseres Geistes enthalten. „In den physischen Wissenschaften muss jede Hypothese streng ausgeschlossen bleiben. Die Hypothesen sind, wie ich dies bereits zu zeigen versucht habe, zuerst eine Abstraktion, d. h. eine Schöpfung unseres Geistes, und nehmen durch die Gewohnheit den Anschein von Realitäten an; sie sind Fictionen, denen man einen Körper gegeben hat; sie sind immer unnötig gewesen und werden oft schädlich. Diese Hypothesen oder Kräfte (denn beide sind dasselbe), welche man die Affinität nennt, und ihr notwendiger Gegensatz, die Repulsivkraft der Wärme, die Kohäsionskraft und die besonderen Agentien, wie die katalytische Kraft, die endosmotische Kraft, die Imponderabilien u. s. w., alle diese Hypothesen haben den Geist nur von dem Aufmerken auf die wirklichen Aufgaben der Wissenschaft entfernt. Man hat diese als gelöst angesehen, weil man den unbekannten Ursachen einen Namen gegeben hatte.

„Die Methode in den physischen Wissenschaften, welche die gleiche bleibt, wenn es sich um die Materie, die träge wie die organisierte handelt, ob sie sich auf Feuer, auf Steine oder Tiere bezieht, ist die möglichst genaue zahlenmässige Bestimmung der Ähnlichkeiten und Unterschiede und schliesslich die Aufstellung der Analogien; die sich aus der Klassifikation ergeben. Jede fruchtbare Theorie ist ein gutes System von Analogien."

Nach der Beschreibung seiner Einrichtungen, um konstante Temperaturen zwischen 100° und 1500° zu erhalten, schildert Deville seine Versuche, die folgendermassen angeordnet waren. Eine Röhre aus Glas oder Porzellan wurde mit schwammförmigem Eisen, dass durch Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrome erhalten worden war, beschickt, und einerseits mit einer kleinen, Wasser enthaltenden Retorte, andererseits mit einer Luftpumpe und einem Manometer verbunden. Das Wasser in der Retorte wurde auf konstanter Temperatur, gewöhnlich 0°, erhalten; dann wurde der Apparat luftleer gepumpt und erhitzt, bis das Manometer einen konstanten Druck anzeigte. Dieser wurde je nach der Temperatur langsam oder schnell erreicht; während bei 200° mehrere Tage erforderlich waren, vollzog sich die Reaktion bei 1600° in wenigen Minuten.

Die Ergebnisse fasst Deville wie folgt zusammen.

„Unterwirft man eine beliebige Menge von Eisen der Wirkung des Wasserdampfes, so oxydiert sich das Eisen, falls die Temperatur konstant bleibt, bis der Druck des entwickelten Wasserstoffs eine unveränderliche Grösse erreicht. Dieser Druck kann nur ein kleiner Teil einer Atmosphäre sein.

Da der Druck vollkommen unabhängig von der Menge des Eisens ist, so kann man sagen, dass die von Berthollet in die Wissenschaft unter dem Namen der Massenwirkung eingeführte Hypothese für die Erklärung der Erscheinung keine Anwendung finden kann.

Ich habe schon früher in meinen Vorlesungen vor der chemischen Gesellschaft nachgewiesen, dass der Einfluss der Massen, oder genauer des Verhältnisses der Gewichte der reagierenden Stoffe nahezu absolut aus der Deutung der chemischen Thatsachen ausgeschlossen werden muss: denn jedesmal, wo er durch einen messenden Versuch hat geprüft werden können, hat sich dieser Gedanke als falsch erwiesen. Eine einzige Thatsache, die heute erörterte, entzog sich dem von mir gegebenen Beweise. Meine Versuche gestatten mir nun, endgültig eine unklare und irrige Konzeption zurückzuweisen, welche angenommen worden war, ohne dass man irgend einen Beweis zu ihrer Stütze verlangt hatte.

Im vorliegenden Falle kann 1 g Wasser mit 10, 100, 1000 ... g Eisen in Berührung gebracht und auf Rotglut erhitzt werden, ohne dass sich mehr davon zersetzt, als nötig ist, um den vorhandenenen Raum soweit zu füllen, dass der von der Temperatur des Eisens abhängige Maximaldruck erreicht wird.

Um es zusammenzufassen: das Eisen verhält sich in meinen Versuchen so, als wenn es einen Dampf aussendete, (den Wasserstoff), der den Gesetzen der Hygrometrie gehorcht.

Wenn der Maximaldruck des Wasserstoffs, der einer bestimmten und unveränderlichen Temperatur entspricht, erreicht ist, und man entfernt schnell einen Teil des Gases, so stellt sich der Druck, der vorübergehend kleiner geworden war, wieder her, indem sich eine neue Menge Wasser zersetzt, die aus der Retorte verdampft.

Lässt man den Wasserstoff plötzlich zurücktreten, so dass sich der Druck vergrössert, so nimmt dieser wieder langsam ab, das Quecksilber fällt im Manometer, um seinen anfänglichen Stand wieder einzunehmen, und eine gewisse Menge des gebildeten Eisenoxyds wird wieder reduziert und giebt Wasser, welches sich in der Retorte verflüssigt.

Der in Berührung mit dem Eisen entwickelte Wasserstoff verhält sich wiederum, den Gesetzen der Hygrometrie entsprechend, ähnlich dem

in einen veränderlichen Raum bei konstanter Temperatur eingeschlossenen Wasser, welches sich verflüssigt oder verdampft, so dass der Raum immer mit Dampf gesättigt bleibt.

Wenn Wasserdampf von bestimmtem Druck in Berührung mit glühendem Eisen von unveränderlicher Temperatur steht, so kann der Raum, in welchem sich der feuchte Wasserstoff befindet, auf jede beliebige Temperatur gebracht werden, (wenn nur die Verflüssigung des Wasserdampfes vermieden wird), ohne dass der Druck im Raume sich ändert. Erwärmt man beispielsweise den ganzen Apparat, so nimmt der Druck zu und der Wasserstoff „kondensiert sich" auf dem Eisenoxyd, bis sein Druck auf den Wert herabgegangen ist, welcher der Temperatur des erhitzten Eisens entspricht.

Dies ist eine offenbare Analogie mit dem Wattschen Prinzip und eine neue Anwendung eines der wichtigsten Gesetze der Hygrometrie."

In seiner zweiten Mitteilung berichtet Deville über die Ergebnisse seiner Versuche mit Eisen von verschiedenen Temperaturen und Wasserdampf von verschiedenem Drucke. Wird der Wasserdampf konstant gehalten, und erhöht man die Temperatur des Eisens, so vermindert sich der Druck des Wasserstoffs. „Beim ersten Anblick der Zahlen konstatiert man die unerwartete Thatsache: dass je heisser das Eisen ist, um so weniger zersetzt es das Wasser." Folgende Tabelle zeigt dies.

Temperatur	Druck des Wasserdampfes	Druck des Wasserstoffs
200°	0·46 cm	9·59 cm
265	"	6·42
360	"	4·04
440	"	2·58
(860) 765°	"	1·28
(1040) 920°	"	0·92
1600	"	0·51

Die eingeklammerten Zahlen für die Temperaturen sind von Deville nicht ganz richtig angegeben worden; es sind die Siedepunkte des Kadmiums und Zinks, die nach neueren Bestimmungen bei 765° und 920° liegen. Die richtigen Zahlen sind beigeschrieben.

Als nun der Druck des Wassers dadurch geändert wurde, dass die Retorte auf andere Temperaturen gebracht wurde, stellte sich ein entsprechend anderer Druck für den Wasserstoff ein. Deville hat sich ausdrücklich die Frage gestellt, ob nicht etwa zwischen beiden Grössen Proportionalität vorhanden sei, und hat sie auf Grund einer Rechnung verneint, die so geführt war, dass die Einflüsse etwaiger Versuchsfehler den grösstmöglichen Wert annahmen. Berechnet man für gleiche Tem-

peraturen die Verhältnisse zwischen den Drucken des Wasserstoffs und des Wasserdampfs, so ergiebt sich die folgende Tabelle:

t	p_1	q_1	p_2	q_2	p_1/q_1	p_2/q_2
200°	0·46	9·59	0·97	19·53	0·048	0·050
205	0·46	6·42	1·57	23·51	0·072	0·067
360	0·46	4·04	0·95	7·63	0·114	0·124
440	0·46	2·58	1·01	5·79	0·178	0·174
770	0·46	1·28	1·30	2·39	0·36	0·54
950	0·46	0·92	1·27	1·91	0·50	0·66
1600	0·46	0·51	1·63	1·17	0·90	1·40

Hier sind unter p_1 und p_2 die Drucke des Wasserdampfes (p_1 bei 0°), unter q_1 und q_2 die zugehörigen Drucke des Wasserstoffs angegeben. Die Verhältnisse p_1/q_1 und p_2/q_2 sollen nach der Theorie gleich sein. Wie man sieht, schwanken die nebeneinanderstehenden Werte beider Reihen um die Gleichheit in einem Betrage, der die Versuchsfehler kaum überschreiten dürfte. Nur die letzten Zahlen bei den höchsten Temperaturen zeigen grosse Abweichungen. Diese liegen aber in solchem Sinne, dass sie sich durch eine etwas höhere Temperatur des in der Retorte befindlichen Wassers erklären lassen. Auch ist es wohl nicht möglich, eine durch ein weites Rohr mit einem Raume von heller Rotglut bis Weissglut verbundene kleine Wassermasse durch Umgebung mit Eis genau auf 0° zu erhalten, so dass die vorhandenen Abweichungen eher zur Bestätigung der Richtigkeit von Devilles Druckmessungen, als zur Widerlegung der Theorie dienen können.

Letztere ergiebt folgendes. Das unter den Versuchsumständen gebildete Eisenoxyd hat die Zusammensetzung Fe_4O_5 und die Reaktion erfolgt daher nach der Formel $4Fe + 5H_2O = Fe_4O_5 + 5H_2$.

Die zugehörige Gleichgewichtsgleichung hat die Form $p^5/q^5 = \text{konst.}$ oder $p/q = k$, d. h. es müssen die Konzentrationen und daher auch die Teildrucke der beiden gasförmigen Stoffe einander proportional sein, wie es die Beobachtungen auch ergeben haben.

Was den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht anlangt, so ist die Oxydationswärme für ein in der Glühhitze entstehendes Eisenoxyduloxyd gleich 662 K für ein Verbindungsgewicht Sauerstoff gefunden worden (2, 1, 299); daraus folgt, dass die Oxydation des Eisens durch dampfförmiges Wasser 82 K für jedes Mol der Gase entwickelt. Daraus ist zunächst zu schliessen, dass die umgekehrte Reaktion, die Reduktion des Eisenoxyduloxyds durch Wasserstoff, mit steigender Temperatur befördert werden muss, wie es auch der Versuch ergeben hat. Berechnet man auf dieser Grundlage $d \ln k / dT$, so findet man für 600° abs. also

327° C 0·011, d. h. die Gleichgewichtskonstante muss sich in dieser Gegend für 90° ungefähr verdoppeln[1]). Der Anblick der Tabelle auf S. 959 zeigt, dass die Messungen dieser Forderung hinreichend nahe entsprechen, namentlich, wenn man die sicherer bestimmten Werte für den Wasserstoff benutzt. Der Fall scheint sich gut für eine genauere rechnerische Untersuchung zu eignen, die hier nicht beabsichtigt ist.

In seiner dritten Mitteilung[2]) zeigt Deville, dass die gleichen Drucke des Wasserstoffs erhalten werden, ob man von Wasserdampf und Eisen, oder von Wasserstoff und Eisenoxyduloxyd ausgeht. Wenn auch das gleiche Ergebnis bereits aus den Versuchen über die Wiederherstellung des Druckes nach Vergrösserung oder Verkleinerung desselben zu folgern ist, so ist doch die ausdrückliche Bestätigung dieses Schlusses nicht unwillkommen, namentlich, da auf diese Weise die Unabhängigkeit des Gleichgewichts von der relativen und absoluten Menge der festen Phasen in einem weit grösseren Umfange bewiesen wird.

16. **Andere Fälle.** Weitere zahlenmässig untersuchte Gleichgewichte, die unter diese Abteilung fallen, sind mir nicht bekannt. Zwar ist ein hierher gehöriger Fall, die Verdrängung der Halogene durch einander an ihren Metallverbindungen, eingehend studiert worden[3]), doch ohne Kenntnis der hier obwaltenden Gleichgewichtsgesetze und daher auch ohne Materialien zu ihrer Prüfung zu liefern.

Zu erwarten ist wiederum, dass die Gleichgewichte sich in diesen Fällen so einstellen werden, dass nur das Verhältnis der Halogene in der Gasphase massgebend ist, und dass die relativen und absoluten Mengen der festen Stoffe keinen Einfluss darauf haben.

Fälle, in denen die Reaktion unter Volumänderung verläuft, fehlen gleichfalls ganz.

Endlich ist noch darauf hinzuweisen, dass wie in früheren Fällen das Gleichgewicht von der Beschaffenheit der festen Phasen abhängig ist und sich verändert, wenn eine dieser Phasen eine Änderung erleidet. So werden insbesondere polymorphe Zustandsänderungen bei den festen Phasen sich durch Knicke in den Dampfdrucklinien verraten müssen. Dass der Druck für die unbeständigere Form grösser sein muss, wie beim Gleichgewicht erster Ordnung, ist hier wieder keine

---

[1]) Da bei der Reaktion keine Volumänderung erfolgt, ist es gleichgültig, ob man das Verhältnis der Teildrucke oder das der Konzentrationen der Rechnung zu Grunde legt.

[2]) Comptes rendus **71**, 30. 1871.

[3]) Potylitzin, Journ. d. russ. chem. Ges. **8**, 193; **11**, 413 ff. — Auch Ber. **12**, **17**, 1308. 1879—1884.

Notwendigkeit; vielmehr hängt das Verhältnis von ähnlichen Umständen ab, wie sie in solchen Fällen beim Gleichgewicht zweiter Ordnung mehrfach auseinandergesetzt worden sind (S. 900).

17. **Drei feste Stoffe und eine Gasphase.** Bei drei festen Phasen und einer gasförmigen ist nur eine einzige Freiheit übrig geblieben, und ein solches Gebilde verhält sich daher, wie ein verdampfender einheitlicher Stoff. Es besteht mit anderen Worten für jede Temperatur ein ganz bestimmter Wert des Dampfdruckes, der von den absoluten und relativen Mengen der festen Phasen ganz unabhängig ist, und im allgemeinen mit steigender Temperatur zunimmt.

Während in dieser Beziehung mit jenen einfacheren Fällen vollständige Übereinstimmung besteht, ist nach anderer Seite ein wichtiger Unterschied vorhanden. Er besteht darin, dass die Zusammensetzung der Dampfphase bei wechselnder Temperatur nicht konstant ist oder zu sein braucht. Die Dampfphase besteht in allgemeinster Auffassung aus dem gasförmigen Produkt der Wechselwirkung zwischen den festen Phasen, den Dämpfen der drei festen Phasen und aus etwaigen gasförmigen Verbindungen zwischen ihnen, und der Druck dieser Phase ist die Summe der Teildrucke aller dieser Bestandteile. Nun ist es im allgemeinen nicht zu erwarten, dass die Dampfdrucke der drei festen Phasen solche Funktionen der Temperatur sein werden, dass sie einander beständig proportional sind; ferner wird die Konzentration der entstehenden gasförmigen Verbindungen ihre eigene Temperatur- und Druckfunktion haben. Daher wird denn auch die Zusammensetzung des Dampfes eine Funktion der Temperatur sein, wenn auch bei jeder Temperatur jeder Teildruck eindeutig bestimmt ist.

In vielen Fällen werden sich diese Verhältnisse insofern vereinfachen, als nicht alle möglichen gasförmigen Stoffe bei den Versuchstemperaturen einen messbaren Druck aufweisen werden. Am einfachsten werden die Verhältnisse, wenn nur ein gasförmiger Stoff von messbarem Drucke entsteht; dann ist auch die Zusammensetzung der Gasphase praktisch konstant, und nur ihr Druck oder ihre Konzentration wechselt mit der Temperatur.

18. **Beispiel.** In der Litteratur ist ein Fall verzeichnet, den man, wenn auch nicht ganz einwandfrei, als einen Beleg für die eben entwickelte Theorie ansehen kann. Es ist dies das von Isambert untersuchte Gleichgewicht zwischen Bleioxyd, Salmiak und deren Umsetzungsprodukten. Je nachdem man diese formuliert, hat man es mit einer Reaktion dritter oder vierter Ordnung zu thun; da aber in beiden

Fällen ein univariantes Gebilde entsteht, so mag der Fall hier abgehandelt werden.

Der Vorgang kann durch die Gleichung

$$NH_4Cl + PbO = PbCl(OH) + NH_3$$

dargestellt werden, und entspricht dann den gemachten Voraussetzungen, da er drei feste Phasen und eine gasförmige ergiebt. Da aber nach den Angaben Isamberts hierbei Wasserdampf auftritt, so kann man die Formulierung

$$2NH_4Cl + PbO = PbCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

für die richtigere halten, und dann wäre die Reaktion vierter Ordnung. Da aber in diesem Falle der flüssige Anteil des Wassers eine bei dem vorhandenen Drucke gesättigte Lösung von Ammoniak in Wasser bilden würde, so wären fünf Phasen vorhanden, und das Gebilde hat wieder nur eine Freiheit.

In der That beobachtete Isambert[1]), dass sich bei jeder konstanten Temperatur innerhalb einigen Stunden ein Gleichgewichtszustand herstellte, welcher fernerhin unverändert blieb und nur von der Temperatur, nicht von den Mengenverhältnissen der Bestandteile abhing. Die beobachteten Drucke waren:

Temp.	Druck	Temp.	Druck
17·5°	29·6 cm	36·3°	59·9 cm
22·0	34·6	39·5	67·5
24·2	37·7	42·0	73·3
27·0	42·0	45·9	83·9
29·7	46·9	48·9	92·6
32·1	51·45		

Der Atmosphärendruck wird bei 42° erreicht[2]).

Um auch über den Temperatureinfluss eine Schätzung auszuführen, berechnen wir aus den thermochemischen Daten die Reaktionswärme des Vorganges. Wir finden

$$2NH_4Cl + PbO = PbCl_2 + 2NH_3 + H_2O - 169\,K,$$

wobei das Wasser als flüssig angenommen und keine Rücksicht auf die Absorption des Ammoniaks durch das Wasser, sowie die mögliche Bildung eines Oxychlorids genommen ist. Mittelst der Formel

[1]) Comptes rendus 102, 1313. 1886.

[2]) Isambert giebt eine zweite Reihe von Zahlen, indem er von diesen Gesamtdrucken den Gesamtdruck des Wassers abzieht, als den Druck des Ammoniaks allein. Da aber sicher nicht reines Wasser vorliegt, sondern eine Lösung von Ammoniak in Wasser, so ist es auch nicht statthaft, den Dampfdruck des reinen Wassers, wie geschehen, in Rechnung zu setzen, und die Zahlen gestatten nicht unmittelbar, die beiden Teildrucke zu sondern.

$$Q = \frac{R \ln p_2/p_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

ergiebt sich aus den beiden ersten Messungen $Q = 103$ K für ein Mol Ammoniak, also 206 K für $2NH_3$. Der Unterschied ist wohl teilweise auf die erwähnten Vernachlässigungen zurückzuführen, welche die Wärmeabsorption bei der Reaktion grösser erscheinen lassen, als sie in Wirklichkeit ist.

19. **Flüssigkeiten und Gase. Das Daltonsche Gesetz.** Bei den Gleichgewichten dritter Ordnung, bei denen eine flüssige und eine gasförmige Phase vorhanden ist, treten bei den einfachen Fällen der Lösung ohne erhebliche chemische Vorgänge zwei Hauptfälle ein, die sich dadurch unterscheiden, dass in einem Falle ein Gasgemich in einer einheitlichen Flüssigkeit gelöst wird, im anderen ein einheitliches Gas in einem Flüssigkeitsgemisch. Streng genommen sind beide Male die drei Bestandteile sowohl in der gasförmigen wie in der flüssigen Phase vorhanden; die beiden angeführten Fälle sind indessen Grenzfälle, deren Betrachtung die Übersicht erleichtert.

Der Fall, dass ein Gemisch zweier Gase sich mit einer Flüssigkeit ins Lösungsgleichgewicht setzt, ist bereits von Dalton[1]) erledigt worden, indem dieser zeigte, dass jedes Gas so gelöst wird, als wäre es unter seinem Teildrucke allein vorhanden.

Die experimentellen Belege für diesen Satz sind bei Dalton allerdings noch ziemlich unvollständig. Das Verdienst, den Satz eingehend geprüft zu haben, kommt Bunsen[2]) zu, der ihn für die wenig löslichen Gase als innerhalb der Fehlergrenzen völlig zutreffend erwies. Die von Bunsen angestellten Versuche bestanden darin, dass er ein bestimmtes Gasgemisch einerseits eudiometrisch analysierte, andererseits seine Zusammensetzung aus dem absorptiometrischen Verhalten auf Grund des Daltonschen Gesetzes berechnete. Die Übereinstimmung der beiderseits erhaltenen Werte ergab die Richtigkeit des vorausgesetzten Daltonschen Gesetzes.

Die Rechnung lässt sich folgendermassen übersehen. In dem von Bunsen angewendeten Absorptiometer war sowohl der Druck, wie das Volum veränderlich. Ist p_a, t_a, v_a Druck, Temperatur und Volum vor dem Absorptionsversuch, p, t, v nach demselben und w das absorbierende Wasservolum, so ist die Löslichkeit λ durch das Verhältnis des absorbierten Gasvolums zu dem Flüssigkeitsvolum w gegeben. Nach dem

[1]) Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester (2) 1, 271. 1805.

[2]) Lieb. Ann. 93, 1. 1855 und Gasom. Methoden, Braunschweig.

Henryschen Gesetz ist λ unabhängig vom Druck, dagegen eine Funktion der Temperatur.

Nun wäre das ursprüngliche Gasvolum bei dem Drucke p und der Temperatur t, die nach Beendigung des Versuches herrschen, gleich $\frac{p_a v_a}{p} \frac{(1+\alpha t)}{(1+\alpha t_a)}$ und $\frac{p_a v_a}{p} \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_a} - v$ ist das absorbierte Volum; die Löslichkeit hat somit den Wert $\lambda = \frac{p_a v_a (1+\alpha t) - p v}{p w (1+\alpha t_a)}$.

Die Formel wird einfacher, wenn man sich das anfängliche gemessene Gasvolum durch Multiplikation mit $(1+\alpha t)/(1+\alpha t_a)$ auf die Temperatur t des Absorptionsversuches reduziert denkt; wir wollen für die Folge annehmen, dass dies bereits geschehen sei; dann ist

$$\lambda = \frac{p_a v_a - p v}{p w}.$$

Für ein zweites Gas gilt eine entsprechende Gleichung

$$\lambda' = \frac{p_a' v_a' - p' v'}{p' w}.$$

Wird nun ein Gemisch dieser beiden Gase mit der Flüssigkeitsmenge w behandelt, so wird wieder eine bestimmte Menge der Gase absorbiert werden. Diese gehorcht aber nicht dem Henryschen Gesetze (ausser wenn beide Löslichkeiten gleich sind), sondern durch die ungleiche Aufnahme der beiden Gase seitens des Lösungsmittels ändern sich die Teildrucke in einem verschiedenen Verhältnis, und die Absorption kann nicht dem Gesamtdrucke proportional sein. Vielmehr werden folgende Gleichungen gelten.

Seien Druck und Volum des Gasgemisches vor der Absorption gleich P_a und V_a, und P, V die Werte nach der Absorption, so ist $P_a = p_a + p_a'$ und $P = p + p'$. Die Volume sind $V_a = v_a = v_a'$ und $V = v = v'$. Daraus ergeben sich die Formeln $p_a V_a - p V = \lambda p w$ und $p_a' V_a - p' V = \lambda' p' w$ und durch Summierung, da $p_a + p_a' = P_a$ und $p + p' = P$,

$$\frac{P_a V_a - P V}{w} = \lambda p + \lambda' p',$$

oder

$$\frac{p}{P} = \frac{V_a P_a / P - V - \lambda' w}{(\lambda - \lambda') w}$$

und

$$\frac{p'}{P} = \frac{V_a P_a / P - V - \lambda w}{(\lambda - \lambda') w}.$$

Da p/P und p'/P die Bruchteile der Gase in dem ursprünglichen Gemenge sind und rechts lauter bekannte Werte stehen, so ist damit

die Analyse ausgeführt. Die Deutung der Formeln ist einfach und bleibe dem Leser überlassen.

Auf solche Weise hat Bunsen eine Reihe von Analysen an Gemischen von Kohlendioxyd und Wasserstoff ausgeführt; die Ergebnisse der eudiometrischen Analyse sind unter E, die der absorptiometrischen unter A angegeben.

Wasserstoff		Kohlendioxyd	
E	A	E	A
0·9246	0·9207	0·0754	0·0793
0·7319	0·7343	0·2681	0·2657
0·7319	0·7285	0·2681	0·2715
0·7319	0·7372	0·2681	0·2628

Die drei letzten Versuche sind mit demselben Gasgemenge, nur bei verschiedenen Temperaturen gemacht, und zur Berechnung dienten die für diese Temperaturen ermittelten Löslichkeiten der beiden Gase.

Bunsen hebt bei gleicher Gelegenheit die methodisch wichtige Thatsache hervor, dass die Absorptionsverhältnisse gestatten, einheitliche Gase von Gemengen zu unterscheiden, die in stöchiometrischen Verhältnissen hergestellt sind, und die bei der Analyse gleiche Zusammensetzung und gleiche Dichte zeigen. So ist es z. B. nicht möglich, durch eudiometrische Analyse oder Bestimmung der Dichte ein Gemenge von gleichen Volumen Wasserstoff und Äthan von Methan zu unterscheiden, da Zusammensetzung und Dichte bei beiden gleich sind. Dagegen kann ein Absorptionsversuch sofort Entscheidung bringen, da die Löslichkeiten beider Gase verschieden sind. Erstens folgt das Gemenge nicht dem Henryschen Gesetze und zweitens ergiebt sich auch bei irgend einem bestimmten Drucke die Löslichkeit des Gemenges verschieden von der bekannten Löslichkeit des Methans. Auf diese Weise konnte bewiesen werden, dass das beim Glühen von Natriumacetat mit Natronkalk entstehende Gas in der That ein einheitlicher Stoff und identisch mit dem Sumpfgas ist, „welches den Schlammvulkanen am Bulganak in der Krim entströmt".

Umgekehrt ergab sich durch die Bestimmung der Absorption, dass das Gas, welches man durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Oxalsäure erhält, ein Gemenge von gleichen Volumen Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ist. Die Messungsergebnisse sind

	E	A		
Kohlendioxyd	50·06	50·00	50·03	50·34
Kohlenoxyd	49·94	50·00	49·97	49·66

Die Übereinstimmung lässt nichts zu wi

Über die Grenzen der Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes lässt sich noch nichts bestimmtes sagen, da keine dahin gerichtete Untersuchung vorliegt. Sie werden voraussichtlich weiter sein, als die Grenzen des Henryschen Gesetzes.

20. **Löslichkeit eines Gases in Flüssigkeitsgemischen.** Die Frage nach den Gesetzen, welche die Löslichkeit eines Gases in einem aus zwei Stoffen zusammengesetzten Lösungsmittel zeigt, lässt sich in zwei Hauptfälle zerlegen. Der erste bezieht sich auf die Änderungen, welche die Löslichkeit erfährt, wenn verhältnismässig kleine Mengen eines dritten Stoffes zum Lösungsmittel gefügt werden, dies also in eine verdünnte Lösung eines anderen Stoffes verwandelt wird. Der andere tritt ein, wenn diese Beschränkung aufgegeben wird, und das Lösungsmittel seine Zusammensetzung innerhalb weiter Grenzen ändert.

Für den ersten Fall wurden verhältnismässig einfache Beziehungen erwartet, gemäss der Einfachheit des Verhaltens der Stoffe in vielen Beziehungen, wenn sie im Zustande verdünnter Lösung vorliegen; indessen hat sich diese Erwartung nicht bestätigt.

Die älteren Versuche über diese Fragen sind durch physiologische Probleme angeregt worden, die sich auf die Gase des Blutes bezogen, und sind bereits früher (**1**, 625) erörtert worden. Die Versuche über die Absorption des Kohlendioxyds in verdünnten Salzlösungen, insbesondere solchen von Natriumphosphat, liessen alsbald erkennen, dass es sich hier um eine zusammengesetzte Erscheinung handelt. Einerseits wird das Gas dem Henryschen Gesetze gemäss aufgenommen, und es erfolgt eine einfache Lösung. Andererseits aber findet zwischen dem gelösten Gase und dem vorhandenen Salze eine chemische Wechselwirkung statt, durch welche ein Teil des Gases in eine nichtflüchtige Verbindung übergeführt wird. Dieser Anteil kann offenbar dem Absorptionsgesetze nicht gehorchen. Das Verdienst, diese Unterscheidung zuerst klar aufgestellt zu haben, kommt Fernet[1]) zu. Doch hat er darin geirrt, dass er den zweiten, chemisch gebundenen Teil in seinem Falle, der Lösung von Binatriumphosphat, für konstant und unabhängig von Temperatur und Konzentration ansah. Heidenhain und L. Meyer[2]) haben gezeigt, dass letzteres nicht der Fall ist, sondern dass, wie es auch die Gleichgewichtslehre erwarten lässt, die chemisch gebundene Menge wegen der Abhängigkeit des entstehenden Gleichgewichts von Druck und Temperatur auch mit diesen Faktoren wechselt. Sie haben ferner auf unzweifelhafte Unrichtigkeiten in Fernets Arbeiten hinge-

[1]) Comptes rendus **46**, 620. 1858. [2]) Lieb. Ann. Suppl. **2**, 157. 1863.

wiesen; doch ist das von ihm aufgestellte Prinzip in sachgemässer Anwendung durchaus richtig und hat sich in der Folge als in hohem Masse fruchtbar erwiesen.

Von physiologischen Gesichtspunkten aus hat auch später Setschenow[1]) seine sehr umfassenden Arbeiten über die Absorption des Kohlendioxyds durch Salzlösungen unternommen; sie haben ihn jedoch bald zu rein physikochemischen Problemen geführt.

Wenn auch die Wahl des Gases wegen der schwach sauren Eigenschaften der Kohlensäure nicht eben glücklich war, da die Verhältnisse hier verwickelter sein müssen, als bei neutralen Gasen, so haben sich doch bemerkenswerte Beziehungen ergeben, die als Führung bei weiteren Studien dienen können.

Die Grunderscheinung, von der Setschenow ausgeht, ist die folgende. Löst man ein Salz in Wasser auf, so ist der Absorptionskoëffizient in der Lösung in einem bestimmten Verhältnis kleiner, als im Wasser. Benutzt man an Stelle des Wassers irgend eine wässerige Lösung, so zeigt sich, dass die verhältnismässige Verkleinerung der Absorption dieselbe ist, wenn man nur das Salz in demselben Volum der Flüssigkeit auflöst.

Da man als Lösungsmittel in solchem Sinne auch eine Lösung des Salzes selbst benutzen kann, so folgt, dass bei gleichen Zusätzen des Salzes die Absorptionskoëffizienten immer in demselben Verhältnisse abnehmen müssen. Sie bilden also eine geometrische Reihe, wenn die Konzentration der Salzlösung in arithmetischer Reihe wächst. Die Konzentrationsfunktion des Absorptionskoëffizienten wird daher durch den Ausdruck $\alpha = \alpha_0 e^{-kc}$ dargestellt, wo α_0 die Absorption durch reines Wasser, c die Konzentration und k eine spezifische Konstante ist. Die Konstante bestimmt sich aus der Formel

$$\frac{\log \alpha_0 - \log \alpha}{c} = K,$$

wo $K = 0{\cdot}4333\,k$ wegen des Überganges auf dekadische Logarithmen ist.

Der Vergleich dieser Formel mit den Messungen zeigt, dass sie diese bei konzentrierten Lösungen gut darstellt, dass aber bei verdünnten Lösungen die Absorption grösser gefunden wird, als die Formel erwarten lässt.

Dagegen findet man eine sehr weitgehende Übereinstimmung zwischen Formel und Messung bei den Lösungen von Säuren. Versuche

[1]) Zusammenfassung Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 117. 1889; Ann. Chim. Phys. (6) 25, 226. 1892.

mit Citronensäure, Weinsäure und Metaphosphorsäure zeigen Abweichungen, die höchstens ein Prozent erreichen.

Vergleicht man die Koëffizienten k, welche den spezifischen Einfluss der gelösten Stoffe darstellen, untereinander, so zeigt sich zunächst, dass man die Messungen auf äquivalente Lösungen beziehen muss, da dann die Werte für ähnliche Salze einander nahe kommen. In den Werten der Koëffizienten lässt sich deutlich ein additiver Einfluss der beiden Ionen erkennen. Die geringste Verminderung der Absorption wird durch die Nitrate bewirkt, dann kommen die Chloride und die Sulfate. Ebenso haben die Ammoniumsalze den kleinsten Einfluss, dann folgt Kalium und Natrium.

Die Erörterung der Frage, ob nur das Lösungswasser die absorbierende Wirkung auf das Kohlendioxyd ausübe, oder das Salz dabei aktiv beteiligt sei, führt zur Bejahung der zweiten Alternative. Dies ergiebt sich daraus, dass in einer grossen Zahl von Salzlösungen die Menge des aufgenommenen Gases sich grösser ergiebt, als die Menge, welche unter gleichen Umständen von dem in der Lösung enthaltenen Wasser aufgenommen werden kann. Besonders gross erwiesen sich die Unterschiede bei Lösungen von Ammoniumnitrat, wo die konzentrierte Lösung etwa das 1·25-fache von dem aufnimmt, was das in ihr enthaltene Wasser lösen könnte.

Werden zum Lösungswasser die Salze schwacher Säuren gesetzt, so macht sich die chemische Wirkung des Kohlendioxyds darin geltend, dass die Absorption grösser wird, und dass gleichzeitig das Henrysche Gesetz seine Geltung verliert. Die hier auftretenden Erscheinungen werden einer rationellen Zerlegung offenbar erst dann zugänglich sein, wenn über die Gesetze der einfachen Absorption in gemischten Lösungsmitteln Klarheit besteht, und die Untersuchung solcher Fälle ist daher die erste Aufgabe, die hier gestellt werden muss.

Von diesen Gesichtspunkten aus hat Steiner[1]) die Absorption des Wasserstoffs durch Salzlösungen untersucht. Als Lösungsmittel hat er wieder Wasser benutzt, als Zusätze Salze, und zwar in ziemlich konzentrierter Lösung. Ausserdem sind Versuche mit Lösungen von Rohrzucker angestellt worden. Die Temperatur schwankte um 15°, und unter der Voraussetzung, dass der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit des Gases proportional sei, sind die Versuche auf 15° reduziert worden.

Es zeigte sich, dass auch bei der Absorption des Wasserstoffs der

[1]) Wied. Ann. 52, 257. 1894.

Zusatz eines fremden Stoffes die Löslichkeit immer verminderte. Während aber bei den Salzlösungen diese Verminderung schnell relativ kleiner wird, wenn die Konzentration zunimmt, so zeigt der Nichtelektrolyt Zucker einen viel geringeren Einfluss der Konzentration.

Beim Vergleich äquimolekularer Salzlösungen erwies sich der Betrag dieser Verminderungen von Salz zu Salz deutlich verschieden; ferner sonderten sich die mehrwertigen Salze durch ihre grösseren Werte von den einwertigen ab. Vergleicht man dagegen äquivalente Lösungen, so fallen beide Gruppen ineinander.

Eine Übersicht über die erhaltenen Zahlen giebt die nachstehende Tabelle, in welcher die äquivalente Verminderung der Löslichkeit angegeben ist, d. h. der durch den Äquivalentgehalt der Lösung dividierte Unterschied zwischen der Löslichkeit des Wasserstoffs in reinem Wasser und in der Salzlösung. Erstere wurde zu 0·01883 bei 15° bestimmt[1]).

Äquivalentverminderung

m =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00	0·00
$LiCl$	36	309	279	254	233	—	—	—	—	—
KNO_3	47	359	303	269	—	—	—	—	—	—
$^1/_2 AlCl_3$	44	372	331	297	268	243	222	—	—	—
KCl	46	381	333	296	266	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	47	387	341	300	269	243	223	—	—	—
$^1/_2 CaCl_2$	46	390	344	308	276	250	229	—	—	—
$NaCl$	46	405	369	334	296	262	—	—	—	—
$^1/_2 MgSO_4$	52	432	381	342	306	277	—	—	—	—
$^1/_2 ZnSO_4$	52	437	385	344	304	275	—	—	—	—
$^1/_2 Na_2SO_4$	62	513	446	391	—	—	—	—	—	—
$^1/_2 K_2CO_3$	66	545	458	394	344	302	268	239	214	192
$^1/_2 Na_2CO_3$	66	543	458	395	—	—	—	—	—	—
Rohrzucker	63	603	576	—	—	—	—	—	—	—

Neben m steht der Äquivalentgehalt der Lösungen[2]); die Zahlen der ersten Spalte sind für m = 0 aus den Beobachtungen extrapoliert. Wie man sieht, nehmen die Werte mit steigendem m schnell ab, ausser beim Zucker, wo die Abnahme viel geringer ist. Im übrigen verlaufen die entsprechenden Kurven ohne erhebliche Durchschneidungen; es handelt sich also um spezifisch verschiedene Eigenschaften der Salze, ähnlich den Wanderungsgeschwindigkeiten und der inneren Reibung. Auch einige Andeutungen additiven Verhaltens in Bezug auf die

[1]) Es ist der Rechnung der Bunsensche Absorptionskoëffizient, d. h. die durch $1 + \alpha t$ dividierte Löslichkeit zu Grunde gelegt worden.

[2]) Nur $AlCl_3$ ist merkwürdigerweise halbiert, statt gedrittelt.

Ionen lassen sich erkennen, indem die Kaliumsalze einen merklich kleineren Einfluss haben, als die Natriumsalze, und die Nitrate einen kleineren, als die Chloride. Auch besteht hier die Gleichheit des Verhaltens bei Zink- und Magnesiumsulfat, welche bei fast allen Eigenschaften dieser beiden Stoffe hervortritt.

Steiner weist darauf hin, dass die Zahlen Setschenows für Kohlendioxyd ähnliche Beziehungen erkennen lassen. Auch ist die relative Verminderung der Löslichkeit beider Gase für dieselben Salze in gleich konzentrierten Lösungen einigermassen übereinstimmend, wie die Tabelle zeigt.

	m	CO_2	H_2
LiCl	1·18	0·808	0·807
KCl	1·26	0·819	0·755
$NaNO_3$	1·22	0·795	0·757
$^1/_2 MgSO_4$	1·08	0·778	0·766
$^1/_2 ZnSO_4$	1·31	0·669	0·714
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·83	0·783	0·799
	1·00	0·700	0·728

Unter m steht der Äquivalentgehalt der Salzlösungen, unter CO_2 die Verhältnisse der Löslichkeiten des Kohlendioxyds in den Lösungen zu der in reinem Wasser, unter H_2 die gleichen Werte für Wasserstoff.

Gleichzeitig mit der Arbeit von Steiner erschien eine von V. Gordon[1]), in welcher statt der früher benutzten Gase Stickoxydul zur Verwendung gelangte, welches sich durch seine ziemlich grosse Löslichkeit und seine chemische Indifferenz empfahl. Auch hier wurde eine Verminderung der Löslichkeit durch den Salzzusatz ausnahmslos nachgewiesen; für den Einfluss der Konzentration auf die Verminderung wurde eine von H. Jahn angegebene Interpolationsformel benutzt, welche die Gestalt hat:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha}{m^{2/3}} = L.$$

Hier ist α_0 der Absorptionskoëffizient in reinem Wasser, α der in der Lösung; m ist der Molekulargehalt der Lösung an Salz und L eine Konstante. Der Vergleich dieser Formel mit den Messungen zeigt eine Übereinstimmung auf einige Prozente. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt und sind für 5°, 10°, 15° und 20° berechnet. Die nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der für verschiedene Salze und Temperaturen gefundenen Konstanten L.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 18, 1. 1895.

	20°	15°	10°	5°	L_5/L_{20}
LiCl	0·148	0·167	0·193	0·234	1·58
NaCl	0·160	0·187	0·223	0·270	1·69
KCl	0·154	0·174	0·211	0·266	1·73
Na_2SO_4	0·322	0·369	0·443	0·528	1·64
K_2SO_4	0·260	0·299	0·336	0·394	1·52
Li_2SO_4	0·289	0·326	0·386	0·470	1·63
$CaCl_2$	0·255	0·290	0·351	0·337	1·71
$SrCl_2$	0·259	0·317	0·386	0·468	1·77
$MgSO_4$	0·321	0·358	0·414	0·511	1·59

Diese Konstanten geben das Mass des Einflusses der Salze auf die Löslichkeit unabhängig von der Verdünnung wieder. Wie man sieht, zeigen sich dieselben Verhältnisse, welche Setschenow und Steiner gefunden hatten; die Einflüsse ähnlicher Salze sind von gleicher Grössenordnung, wenn auch deutlich verschieden, und die mehrwertigen Salze haben etwa doppelt so grosse Einflüsse, wie die einwertigen. Auch sind die Zahlen der Kaliumsalze kleiner, als die der Natriumsalze.

Der Einfluss der Temperatur liegt immer in der Richtung, dass die Änderung durch den aufgelösten Stoff um so geringer wird, je höher die Temperatur steigt. Um die verschiedenen Salze zu vergleichen, habe ich in der letzten Spalte die Verhältnisse L_5/L_{20} berechnet; sie sind annähernd gleich, indem die äussersten Werte 1·52 und 1·77 sind; eine Beziehung der Verschiedenheiten zu anderen Eigenschaften lässt sich nicht erkennen, so dass wohl ein erheblicher Teil derselben auf die Versuchsfehler zu schieben sein wird.

Gordon hat auch die Konstante der gleichen Interpolationsformel aus den Versuchen von Steiner berechnet, und ziemlich grosse Schwankungen gefunden. Die Mittelwerte der zum Teil weit auseinandergehenden Zahlen sind:

	L	N_2O/H_2		L	N_2O/H_2
KCl	0·00396	44	Na_2SO_4	0·00835	43
KNO_3	0·00359	—	LiCl	0·00348	48
K_2CO_3	0·00798	—	$MgSO_4$	0·00740	50
NaCl	0·00445	42	$ZnSO_4$	0·00742	—
$NaNO_3$	0·00408	—	$CaCl_2$	0·00652	46
Na_2CO_3	0·00848	—			

Unter N_2O/H_2 habe ich die Verhältnisse der Konstanten L, wie sie mit Stickoxydul und Wasserstoff erhalten worden sind, beigeschrieben. Es zeigt sich, dass sie sich verhältnismässig nahe kommen, entsprechend der Bemerkung von Steiner über die Einflüsse bei Kohlendioxyd und Wasserstoff. Die Konstanten sind den Absorptionskoëffizienten proportional und das Verhältnis dieser beträgt bei 15° 0·787 (0·0188 = 42,

identisch mit dem kleinsten Werte jenes Verhältnisses. Daraus folgt, dass auch hier der spezifische Einfluss der Salze auf die Absorption der Gase in erster Annäherung von der Natur des Gases unabhängig ist. Das Ergebnis ist interessant genug, um zu einer eingehenderen Erforschung des Problems einzuladen. An späterer Stelle werden sich weitere Bestätigungen dieser Beziehungen ergeben.

Eine weitere Arbeit von W. Roth[1]) über die Aufnahme des Stickoxyduls durch Lösungen ist der Prüfung einer von H. Jahn (a. a. O.) angegebenen Beziehung gewidmet, nach welcher die Absorption eines Gases in Lösungen indifferenter Stoffe so erfolgen muss, dass sich unter gleichen Umständen stets die gleiche molekulare Konzentration des Gases herstellt.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen von Harnstoff, Glycerin, Oxalsäure, Phosphorsäure, Chlornatrium. Die Ergebnisse waren folgende.

Bei den Lösungen von Harnstoff wurde jenes Gesetz mit grosser Annäherung bestätigt, denn das Verhältnis der molekularen Konzentration in der Lösung zu der in reinem Wasser wurde bis 10 °/₀ hinauf konstant gleich Eins gefunden. Die Einzelwerte sind 1·009, 1·002, 1·010, 0·990, 0·993. Bei Glycerin zeigte sich eine ziemlich erhebliche Abweichung in dem Sinne, dass die Lösungen eine geringere molekulare Konzentration aufwiesen, als reines Wasser. Die Abweichungen nehmen mit sinkender Temperatur stark zu und betragen für eine Lösung von 16 °/₀ bei 5° schon 7·5 °/₀, überschreiten also weit die Versuchsfehler. Oxalsäure zeigt wieder annähernde Übereinstimmung innerhalb der Beobachtungsfehler; dagegen sind die Abweichungen bei Phosphorsäure und Chlornatrium von hoffnungsloser Grösse, selbst bei ziemlich verdünnten Lösungen.

Die empirische Formel $(\alpha - \alpha_s)/n^{2/3} = L$ gilt für Chlornatrium und Phosphorsäure in guter Annäherung; für die Nichtelektrolyte dagegen nicht.

Eine spätere Untersuchung von L. Braun[2]) ergab ganz ähnliches. Sie enthält eine Ausdehnung dieser Untersuchungen auf Stickstoff und Wasserstoff, wobei im wesentlichen die gleichen Verhältnisse gefunden wurden. Die Lösungen von Harnstoff und Propionsäure ergaben auch bei etwas höheren Konzentrationen die gleiche Löslichkeit, wie sie in reinem Wasser gefunden wurde, während Elektrolyte die Löslichkeit stark vermindern. Die Gültigkeit der empirischen Formel $(\alpha - \alpha_s)/n^{2/3} = L$ bestätigte sich im Falle der Elektrolyte Chlorbaryum und Chlornatrium.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 24, 114. 1897. [2]) Ebenda 33, 721. 1900.

Ein Vergleich der L-Werte für Stickstoff und Wasserstoff in gleichen Lösungen ergab, dass das Verhältnis beider von der Temperatur nahezu abhängig ist, dagegen mit der Natur des aufgelösten Elektrolyts wechselt. Ein Vergleich mit den L-Werten aus den Messungen von Roth am Stickstoffoxydul ergab dagegen eine bedeutende Abhängigkeit von der Temperatur.

Betrachtet man die Gesamtheit dieser Erfahrungen, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass auch in sehr verdünnten Lösungen ein spezifischer Einfluss des Zusatzes auf die Absorption der Gase vorhanden ist, so dass sie sich als eine Funktion (in erster Annäherung als Summe) zweier spezifischer Grössen darstellt, von denen eine durch das Lösungsmittel, die andere durch den Zusatz bestimmt ist. Von der Natur des absorbierten Gases scheinen diese Grössen nur wenig abhängig zu sein.

Dass sich diese Konzentrationsfunktion des Zusatzes bei Nichtelektrolyten ziemlich linear, bei Elektrolyten dagegen etwa der $^2/_3$ Potenz der Konzentration proportional gezeigt hat, ist noch der Aufklärung bedürftig.

21. Absorption durch Flüssigkeitsgemische. Der erste, welcher den Gang des Absorptionskoëffizienten durch eine ganze Reihe von Flüssigkeitsgemischen zwischen den beiden reinen Endgliedern untersuchte, war Setschenow. Die Versuche wurden mit Wasser und Schwefelsäure angestellt, als Gas diente Kohlenoxyd. Das Ergebnis war, dass durch die Mischung sich der Absorptionskoëffizient vermindert; eine Kurve, welche diesen als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit darstellt, bleibt überall unter der Verbindungslinie der beiden Werte für die reinen Flüssigkeiten, und zwar so bedeutend, dass sich ein Minimum des Koëffizienten ausbildet. Später hat er dasselbe bei Gemischen von Milchsäure und Wasser gefunden. Seine Zahlen sind:

Schwefelsäure bei 17°.

Gewichtsteile Wasser	0·000	0·032	0·080	0·155	0·270	0·914	1·00
Absorptionskoëffizient	0·932	0·852	0·719	0·666	0·705	0·887	0·961

Milchsäure bei 15·2°.

Volumteile Wasser	0·00	0·50	0·75	0·875	1·00
Absorptionskoëffizient	1·438	0·956	0·935	0·970	1·000

Die nachfolgenden Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich hier um eine allgemeine Erscheinung handelt, denn es ist in jedem Falle die Verminderung des Absorptionskoëffizienten unter das proportionale Mittel und auch das Minimum desselben wiedergefunden worden.

So hat O. Müller[1]) für Kohlendioxyd in Alkohol-Wassergemischen ein Minimum bei etwa 30 Gewichtsprozent Alkohol gefunden.

Ebenso hat O. Lubarsch[2]) unabhängig von Setschenow das Minimum bei Schwefelsäure und Wasser gegen Kohlendioxyd beobachtet und gleichzeitig gefunden, dass bei derselben Konzentration auch Stickoxyd ein Absorptionsminimum hat. Ferner ergab sich, dass auch die Löslichkeiten von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd bei 28 Gewichtsprozent Alkohol in Wasser Minima zeigen. Die nachstehende Tabelle lässt dies deutlich hervortreten.

Gewichtsprozente Alkohol	0·00	9·09	16·67	23·08	28·57	33·33	50·00	66·67	80·00
Sauerstoff	2·98	2·78	2·63	2·52	2·49	2·67	3·50	4·95	5·66
Wasserstoff	1·93	1·43	1·29	1·17	1·04	1·17	2·02	2·55	—
Kohlenoxyd	2·41	1·87	1·77	1·68	1·50	1·94	3·20	—	—

Obwohl die Minima an derselben Stelle liegen, verlaufen doch die Koëffizienten der verschiedenen Gase nicht proportional untereinander.

Hält man diese Beobachtungen mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Thatsachen zusammen, so wird man zu dem Schlusse geführt, dass für die Lösung der Gase in Flüssigkeitsgemischen die Natur dieser letzteren viel mehr massgebend ist, als die des Gases. Da die Löslichkeiten der Gase in verschiedenen einheitlichen Lösungsmitteln untereinander nicht proportional sind, so ist allerdings nicht zu erwarten, dass der Einfluss, der von der Natur der Gase herrührt, sich in Gestalt eines einfachen Koëffizienten geltend machen wird; die Funktion muss notwendig verwickelter sein. Wohl aber ist zu erwarten, dass bei dem vorwiegenden Einflusse des Lösungsmittels die Absorptionsverhältnisse beliebiger indifferenter Gase über die Natur dieser letzteren werden Aufschluss geben können. Hierzu wird insbesondere der S. 973 angedeutete Satz von der theoretisch zu erwartenden Absorption zu gleicher molekularer Konzentration bei gleichem Druck[3]) Anregung geben, da er sich zu einem Mittel zur Messung des Molekularzustandes des Lösungsmittels könnte entwickeln lassen. Das Auftreten des Absorptionsminimums würde dann durch die Bildung von Verbindungen zwischen den flüssigen Gemengbestandteilen zu deuten sein, und müsste dort ausbleiben, wo durch Verwendung indifferenter, insbesondere auch nicht polymerisierter Flüssigkeiten solche Vorgänge ausgeschlossen sind. Doch sind bei der zweifelhaften Beschaffenheit der Grundlagen auch die Ergebnisse unsicher.

---

[1]) Wied. Ann. 37, 24. 1889. [2]) Wied. Ann. 37, 524. 1889.
[3]) Vergl. H. Jahn bei W. Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 115. 1897.

22. Chemische Vorgänge in der Gasphase. Wenn zwischen den gas- oder dampfförmig vorhandenen Bestandteilen chemische Vorgänge eintreten, so dass mehr als zwei verschiedene Stoffe darin anwesend sind, so bleibt das Daltonsche Gesetz in der Gestalt bestehen, dass für jeden gasförmigen Stoff das Henrysche Absorptionsgesetz mit seinem eigenen Koëffizienten gilt. Da unter diesen Umständen in der Flüssigkeit gleichfalls die Reaktionsprodukte anwesend sein müssen, so kommt dieser Fall auf den anderen zurück, dass sich in der Flüssigkeit chemische Vorgänge abspielen, welche zu flüchtigen Produkten führen. Es kann also auf den entsprechenden Abschnitt über die Reaktionen in der flüssigen Phase verwiesen werden. Nur soll an dieser Stelle betont werden, dass auch hier die Betrachtung Anwendung findet, welche einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen den Löslichkeiten der verschiedenen Gase und Dämpfe im Reaktionsgemisch und den Gleichgewichtskoëffizienten in der Gasphase und in der flüssigen Phase herstellt (S. 603).

Gleichgewichte in Flüssigkeiten.

23. Ternäre Gleichgewichte in Flüssigkeiten. Wenn die vorhandenen drei Bestandteile bei der betrachteten Temperatur flüssig sind und sich gegenseitig in allen Verhältnissen zu einer homogenen Flüssigkeit lösen, so hat ein solches Gebilde vier Freiheiten. Verfügt man durch die Temperatur über eine und durch den Druck (bezw. durch Annahme einer Dampfphase) über eine andere, so bleiben zwei Freiheiten übrig, und die unter diesen Umständen möglichen Gleichgewichte werden durch eine zweifache Mannigfaltigkeit dargestellt. Es können mit anderen Worten, z. B. für zwei Bestandteile oder unabhängige Verbindungen beliebige Konzentrationen (innerhalb der Existenzgrenzen) vorgeschrieben werden, und es ist dann stets möglich, durch entsprechende Wahl der Konzentration des dritten Bestandteils und der etwaiger anderer Verbindungen einen (aber auch nur *einen*) Gleichgewichtszustand herzustellen.

Beispiele für diesen Fall liefern die Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles und die späteren von Menschutkin über die Esterbildung, deren Hauptergebnisse bereits früher (S. 605) mitgeteilt worden sind[1]). Es wurde schon erwähnt, dass die Unterbringung jener Arbeiten an der früheren Stelle auf einem Versehen meinerseits beruht, da sie

[1]) Vergl. auch Rogow, Journ. russ. chem. Ges. 19, 149. 1887.

nicht unter die Gleichgewichte zweiter, sondern unter die dritter Ordnung gehören. S. 605 ist gezeigt worden, dass die Beobachtung eine unerwartet gute Annäherung der Ergebnisse an die einfachste Form der Gleichgewichtsgleichung $\frac{ab}{cd} = \text{const.}$ ergab, wo a, b, c und d die molekularen Konzentrationen von Säure, Alkohol, Ester und Wasser bedeuten, so dass unter diesen Bedingungen bis in grosse Konzentrationen hinein eine nahe Proportionalität zwischen Molenbruch und wirksamer Menge zu bestehen scheint.

Einen ähnlichen Fall untersuchte A. Zaitschek[1]), indem er die Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und Alkohol bestimmte. Bei der eingehaltenen Temperatur von 45° erfolgt die Reaktion ohne Bildung von Diäthylsulfat oder Äther nach der einfachen Gleichung $C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5SO_4H + H_2O$, und lässt sich, wenn man die Menge der Ausgangsstoffe kennt, durch den Titerverlust der Säure messen.

Das Ergebnis war, dass auch in diesem Falle das Massenwirkungsgesetz unmittelbar gültig ist, d. h. die wirksamen Mengen den Konzentrationen proportional gesetzt werden können. Allerdings trifft dies nur zu, wenn soviel Wasser vorhanden ist, dass man die Schwefelsäure in der Gestalt $H_2SO_4 + 2H_2O$, oder $S(OH)_6$ formulieren kann. Rechnet man dann zu jedem Mol vorhandener freier Schwefelsäure zwei Mole Wasser als „gebunden", und nur den Rest als frei, so ergiebt sich die nachstehende Tabelle, in welcher die Konzentrationen der betreffenden Stoffe, sowie die Gleichgewichtskonstante nach dem einfachen Massenwirkungsgesetz angegeben sind; unter Wasser (gesamt) steht die unmittelbar gefundene Wassermenge, unter Wasser (frei) diese Menge nach Abzug der von der Schwefelsäure „gebundenen".

Schwefelsäure	0·0194	0·0251	0·0173	0·0143	0·0226	0·0159	0·0142
Alkohol	0·2019	0·2119	0·4632	0·634	0·1133	0·479	0·649
Ester	0·0719	0·0507	0·0591	0·0626	0·0245	0·0439	0·0473
Wasser (gesamt)	0·0821	0·1288	0·1381	0·1408	0·1020	0·1642	0·1709
Wasser (frei)	0·0435	0·0788	0·1035	0·1121	0·0747	0·1323	0·1482
Konstante	0·798	0·757	0·744	0·771	0·715	0·761	0·732

Die Tabelle enthält etwa die Hälfte der angestellten Versuche; die „[illegible]stante" ist leidlich (auf rund 10 %) konstant.

[illegible]eutung dieses Ergebnisses, dass wirklich eine Verbindung [illegible] die auch bei Gegenwart von mehr Wasser nicht [illegible]nt, würde durch diese Versuche nicht zweifellos

[1]) [illegible]ie 24, 1. 1897.

bewiesen sein, da auch eine zufällige Kompensation vorhandener Abweichungen zwischen Konzentration und wirksamer Menge zu der angenäherten Konstanz des Gleichgewichtskoëffizienten führen könnte. Aber man kann für die Bündigkeit des Schlusses das Ergebnis der weiter unten erwähnten Arbeit von Jones[1]) anführen, welche auf ganz unabhängigem Wege, nämlich aus Gefrierpunktserniedrigungen in Essigsäurelösung, das Bestehen einer Verbindung $H_2SO_4.2H_2O$ oder $S(OH)_6$ ergeben hat[2]).

24. **Lösungen.** Ein besonders einfacher Fall des ternären Gleichgewichtes mit einer flüssigen Phase tritt ein, wenn einer der vorhandenen Stoffe im Verhältnis zu den anderen in grosser Menge zugegen ist. Dann gelten für die anderen Stoffe die Gesetze verdünnter Lösungen, während für die Eigenschaften des vorwiegenden Stoffes oder Lösungsmittels im Gebilde die eingesetzt werden können, welche der Stoff im reinen Zustande besitzt (**1**, 671).

Hierdurch entsteht ein Gebiet von Gleichgewichten, welches dem der binären Gleichgewichte zwischen Gasen sehr ähnlich wird. Die dort (S. 483) aufgestellten Gesetze lassen sich auf den vorliegenden Fall sachgemäss übertragen, und ein grosser Teil dieser Gesetzmässigkeiten ist in der That durch die Benutzung dieser Analogie entdeckt worden.

Die Ähnlichkeit ist ebenso vorhanden, ob nur eine flüssige Phase (neben einer Dampfphase) vorliegt, oder ob daneben auch eine oder mehrere feste Phasen vorhanden sind. Es können deren natürlich nur höchstens drei anwesend sein, da schon in diesem Falle die Freiheit Null erreicht ist.

Die ausgezeichnete Rolle, welche in solchen Fällen dem vorwiegenden Stoffe oder Lösungsmittel zukommt, beruht nur auf dem Umstande, dass die einfachen Lösungsgesetze um so genauer gelten, je geringer

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 419. 1894.

[2]) Hiermit ist indessen die Angelegenheit auch nicht zweifelsfrei erledigt, da unter dieser Voraussetzung die Reaktionsgleichung die Gestalt erhält:

$$S(OH)_6 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5.SO_4H + 3H_2O.$$

Es müsste also die Konzentration des Wassers in dritter Potenz (und nicht wie oben gerechnet in erster) das Gleichgewicht beeinflussen. Der hierin enthaltene Widerspruch würde sich heben lassen, wenn man dem Wasser unter diesen Umständen die Formel H_6O_3 zuschreiben dürfte. Es ist bekannt (**1**, 543 u. 777), dass Wasser polymolekular ist; welcher Zustand in der Alkohol-Schwefelsäurelösung besteht, lässt sich auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse allerdings nicht angeben.

die Konzentration des betrachteten Stoffes in dem vorliegenden flüssigen Gemenge ist. Am chemischen Gleichgewichte beteiligen sich die vorhandenen Stoffe, Gelöstes wie Lösungsmittel, in prinzipiell ganz gleicher Weise, und einen Unterschied zwischen beiden, ausser dem eben bezeichneten quantitativen zu machen, berechtigt keine Thatsache und daher auch keine Theorie. Die gelegentlichen Versuche, solche Unterschiede einzuführen, haben stets in Verwirrung geendet.

Von den binären Gleichgewichten an Gasen unterscheiden sich die ternären an Lösungen noch durch den wesentlichen Umstand, dass das Lösungsmittel nicht notwendig eine indifferente Rolle spielt. Vielmehr ist es möglich, dass sich zwischen den gelösten Stoffen und dem Lösungsmittel chemische Verbindungen herstellen, welche in die Gleichgewichte der anderen Bestandteile eingreifen. Hierüber lässt sich einiges Allgemeine sagen.

Solange die Verbindung zwischen dem gelösten Stoff S und dem Lösungsmittel L nach der Formel $S + nL = SL_n$ erfolgt, so dass ein Mol des Gelösten in ein Mol der Verbindung übergeht, verhält sich der Stoff gegenüber den anderen formal so, als wäre er unverbunden anwesend. Man kann mit anderen Worten die Konzentration des Stoffes S in die Gleichgewichtsgleichungen so einführen, als entstände keine Verbindung, und wird abgesehen von dem Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten ganz richtige Resultate finden.

Dies rührt daher, dass die Konzentration des unverbundenen Stoffes S der gesamten Konzentration jedenfalls proportional ist, wenn die angegebene Reaktionsgleichung besteht. Denn die Konzentration der entstehenden Verbindung ist proportional dem Produkt der wirksamen Mengen der beiden beteiligten Stoffe, da die Gleichgewichtsgleichung die Gestalt $s = kL(S - s)$ hat, wo L die wirksame Menge des Lösungsmittels und s die des entstandenen Stoffes bedeutet.

Formt man die Gleichung passend um, so erhält man $\frac{s}{S} = \frac{kL}{1 + kL}$, d. h. s und S sind proportional. Man kann somit den einen Wert durch den proportionalen anderen ersetzen, wenn man in der Gleichgewichtsgleichung den Koëffizienten entsprechend ändert.

Umgekehrt kann man aus den Gleichgewichtserscheinungen nichts über einen etwaigen Verbindungsvorgang solcher Art erfahren, wenn an nicht den Wert der Gleichgewichtskonstanten aus anderweitigen aungen kennt. Ist dieser bekannt, so kann er umgekehrt be- den, um den Betrag des umgewandelten Stoffes zu be-

Anders wird die Sache, wenn Verbindungen in solchen Verhältnissen entstehen, dass ein Mol des Stoffes mehr oder weniger als ein Mol der Verbindung liefert. In solchen Fällen lautet die Gleichgewichtsgleichung allgemein $s^n = kL(S - ns)$, und durch Messung des Gleichgewichts bei verschiedenen Konzentrationen kann man sowohl die Gleichgewichtskonstante, wie den unverändert vorhandenen Bruchteil des Stoffes bestimmen.

25. **Homogenes Gleichgewicht.** Der einfachste Fall eines Gleichgewichts dreier Stoffe in einer flüssigen Phase, wenn einer von ihnen Lösungsmittel ist, wird durch die Reaktionsgleichung $m_1 A_1 + m_2 A_2 = nB$ dargestellt, welche zu der Gleichgewichtsgleichung $a_1^{m_1} . a_2^{m_2} = kb$ führt. Alle die Darlegungen, welche S. 483 ff. über die binären Gasgleichgewichte gemacht worden sind, finden ihre unveränderte Anwendung auf diesen Fall.

Daraus geht insbesondere hervor, dass die Form des Gleichgewichts von der Natur des Lösungsmittels unabhängig ist. Dieses bedingt nur den Wert der Gleichgewichtskonstanten von Fall zu Fall, und wirkt etwa in dem Sinne, wie eine Verschiedenheit der Temperatur. Insbesondere wird eine Reaktion, die ohne Änderung der gesamten Molenzahl vor sich geht, durch Verdünnung nicht beeinflusst werden. Reaktionen, welche dieser Bedingung nicht genügen, erfahren dagegen eine Verschiebung durch die Verdünnung in solchem Sinne, dass bei zunehmender Verdünnung die mit Vermehrung des osmotischen Druckes, d. h. Vermehrung der Molenzahl verbundene Reaktion vorschreitet, und umgekehrt.

Diese Verdünnungsfunktion hängt nur von der Reaktionsgleichung ab und nicht von der Natur des Lösungsmittels. Hat man daher dasselbe Gleichgewicht zwischen denselben Stoffen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt, so bleibt es auch gleich, wenn man beide Lösungen in gleichem Verhältnisse verdünnt oder konzentriert.

Von ganz einfachen Beispielen für diesen Fall weiss ich keines anzuführen, sondern nur solche, bei denen Ionen beteiligt sind. Doch bringen diese in dem hier anzuführenden Falle keine besondere Verwickelung hervor.

Ein derartiges homogenes Gleichgewicht zwischen Jod, Jodkalium und Wasser (letzteres als Lösungsmittel) ist von Jakowkin[1]) untersucht worden, nachdem Le Blanc und Noyes[2]) mittelst der Methode der Gefrierpunktserniedrigung nachgewiesen hatten, dass zwischen den beiden

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 539. 1894. [2]) Ztschr. f. ph. Chemie **6**, 401. 1890.

rstgenannten Stoffen in wässeriger Lösung teilweise zerfallene Additions-rodukte entstehen. Das Verfahren bestand in dem Ausschütteln einer grossen Menge der wässerigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff. Da der Teilungskoëffizient des freien Jods zwischen Wasser und Schwefelkohlen-stoff gleich 1:410 gefunden war, ergab sich durch Division der beim Ausschütteln in Schwefelkohlenstoff gefundenen Konzentration des Jods mit 410 die des freien Jods in der wässerigen Lösung. Multipliziert man diese mit dem Volum v der wässerigen Lösung, in welcher ein Mol Jod aufgelöst ist, so erhält man den Bruchteil x des freien Jods darin, während 1 — x Jod gebunden sind. Ist ferner a die Menge des Jodkaliums in derselben Lösung, so ist a — 1 + x die Menge des freien Jodkaliums und 1 — x die des gebundenen unter der Voraussetzung, dass Jod und Jodkalium sich zu gleichen Molen verbinden, und die Gleichgewichtsgleichung lautet:

$$\frac{(a-1+x)}{v}\cdot\frac{x}{v}=k\frac{1-x}{v} \quad \text{oder} \quad k=\frac{x(a-1+x)}{v(1-x)}.$$

Die Prüfung der Gleichung ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Einzelwerte für die Konstante k, während das Jodkalium zwischen 8 und 100 g im Liter und das Jod zwischen 0·1 und 30 g wechselte. Die Mittelwerte dieser Reihen sind 1670, 1707, 1671.

In den nachstehenden Tabellen enthalten die Spalten folgende Werte: 1. Menge Jod in 1 l der wässerigen Lösung, 2. Jodmenge in 1 l der damit im Gleichgewicht stehenden Schwefelkohlenstofflösung, 3. die oben definierte Grösse x, 4. das Volum, in welchem ein Mol J_2 enthalten ist, 5. die Grösse a, 6. die Konstante k.

Tabelle I. 8 g KJ in 1 Liter.

Konzentr. J_2 in wässeriger Lösung	Konzentr. J_2 in CS_2-Lösung	x	v	a	k
4·766	109·9	0·05624	53·29	2·568	1809
3·676	71·25	0·04727	69·09	3·329	1707
3·290	61·44	0·04557	77·21	3·721	1710
2·150	35·42	0·04018	118·2	5·693	1673
1·546	23·93	0·03775	164·3	7·920	1662
1·166	16·75	0·03504	218·0	10·51	1590
0·9314	13·03	0·03412	272·7	13·14	1577
0·6466	9·017	0·03401	392·9	18·94	1628
0·4122	5·817	0·03442	616·2	29·70	1663
0·3569	4·974	0·03400	712·0	34·31	1648
0·1338	1·893	0·03451	1898·8	91·50	1704
					Mittel 1670

Tabelle II. 40 g KJ in 1 Liter.

Konzentr. J_2 in wässeriger Lösung	Konzentr. J_2 in CS_2-Lösung	x	v	a	k
14·91	57·38	0·009386	17·04	4·106	1724
11·99	42·63	0·008672	21·19	5·106	1699
6·992	22·98	0·008016	36·33	8·753	1726
5·681	18·23	0·007827	44·71	10·76	1727
4·021	12·58	0·007631	63·18	15·22	1732
3·096	9·688	0·007632	82·03	19·77	1760
2·048	6·343	0·007197	124·10	29·89	1688
2·028	6·044	0·007269	125·3	30·18	1706
1·638	4·855	0·007230	155·05	37·36	1727
1·388	4·056	0·007127	183 0	44·08	1690
1·258	3·706	0·007185	201·8	48·63	1708
0·7866	2·258	0 007002	322·9	77·81	1678
0·4595	1·269	0·006720	701·3	169·0	1621
				Mittel	1707

Tabelle III. 100 g KJ in 1 Liter.

Konzentr. J_2 in wässeriger Lösung	Konzentr. J_2 in CS_2-Lösung	x	v	a	k
30·27	41·95	0·003380	8·392	5·056	1641
17·43	22·17	0·003102	14·57	8·778	1662
10·39	12·84	0·003014	24·45	14·73	1658
7·122	7·991	0·002737	35·66	22·87	1683
4·949	5·853	0·002884	51·52	30·92	1680
2·717	3·134	0·002814	93·49	56 32	1670
1·913	2·198	0·002882	132·8	79·99	1672
1·318	1·490	0·002774	192·7	116·1	1662
				Mittel	1671

Die oben entwickelte Darstellung folgt der von Jakowkin aus dem Jahre 1894, indem angenommen wurde, dass das Jodkalium sich unmittelbar mit dem Jod verbindet. Man sieht leicht ein, dass die Gleichung dieselbe bleibt, wenn man statt dessen das Ion J' sich mit Jod zu J_3' verbinden lässt, und daher vollständige elektrolytische Dissociation annimmt. Der in der letzteren Annahme enthaltene Fehler würde keinen Einfluss haben, wenn auch das undissociierte Jodkalium sich mit Jod zu KJ_3 verbindet, was ausser Zweifel ist, da die feste Verbindung [illegible] ist, und [illegible] die Dissociation der Verbindung in wässeriger Lösung [illegible] gleich ist. Letzteres ist in aller [illegible] scheint der unmerklich geringe [illegible] auf die Gleichgewichtskonstante zu beweisen. [illegible] voneinander nicht sehr ver[illegible]

[illegible] Graphische Darstellung dreifacher Gleichgewichte. Die bisher [illegible] dadurch gekennzeichnet, d[illegible]len drei be[illegible] einer oder zwei [illegible] angezeigt [illegible]

indem sie Gase sind, oder wegen geringer Konzentration wie Gase behandelt werden konnten. Es bleibt der Fall übrig, wo die Dampfdrucke der drei beteiligten Stoffe von gleicher Ordnung sind, bezw. nicht beachtet werden, so dass keiner von ihnen eine ausgezeichnete Rolle den anderen gegenüber spielt.

Bevor wir in die Behandlung dieser Frage eintreten, sei über die Bezeichnungs- und Darstellungsweise solcher Gemische einiges vorausgeschickt.

Die rationelle Darstellung der Zusammensetzung wird auch hier, soweit es möglich ist, durch den Molenbruch zu geben sein; wo dieser nicht anwendbar ist, wird man sich der Gewichtsverhältnisse bedienen. Sind von den drei Stoffen A, B und C Mole vorhanden, so ist der Molenbruch des ersten gegeben durch $x_A = A/(A + B + C)$ und der des zweiten und dritten durch $x_B = B/(A + B + C)$ und $x_C = C/(A + B + C)$. Sind die Molekulargewichte nicht bekannt, so bildet man die entsprechenden Ausdrücke aus den Gewichtsmengen und nennt sie die Anteile der drei Stoffe im Gemisch.

Die anschauliche Darstellung eines binären Gemisches wurde durch eine Gerade von der Länge Eins bewirkt, auf welche der Molenbruch seinem Werte nach abgetragen wurde. War dies für den ersten Stoff geschehen, so war der Rest der Geraden gleich dem Molenbruche des zweiten Bestandteils. Senkrecht zu dieser Geraden konnte dann eine andere Veränderliche ausgesetzt werden, und der Einfluss, den die Zusammensetzung des Gemisches auf diese hatte, wurde durch eine entsprechende Linie dargestellt, welche die aufeinanderfolgenden Werte der Veränderlichen im Gemische darstellte. Auf diese Weise sind insbesondere Lösungslinien aller Art veranschaulicht worden.

An Stelle dieser Darstellung ist häufig die andere benutzt worden, dass zur einen Koordinate nicht der Molenbruch, sondern die Menge des einen Bestandteils (in Molen oder in Gewicht) auf die Einheit (bezw. auf 100 Teile) des anderen benutzt wurde. Dies hat einige rechnerische Vorteile, aber den prinzipiellen Nachteil, dass dadurch das Feld unendlich gross wird, indem die Koordinate des reinen zweiten Stoffes in der Unendlichkeit liegt. Dieses ist nur dann kein Mangel, wenn es sich um die Untersuchung eines begrenzten Gebietes aus dem gesamten Felde handelt; es wird aber einer, wenn die Aufgabe die Untersuchung des ganzen Feldes erfordert.

Wenn es sich um die Darstellung dreier Veränderlicher handelt, so kann man zunächst auf die Gerade, welche die Gemenge AB darstellt, eine zweite Gerade senkrecht stellen, welche zur Abtragung der Gemenge AC dient.

Die Gemenge der drei Bestandteile kann man durch einen Punkt in dem dreieckigen Felde darstellen, das auf diese Weise begrenzt ist.

Indessen ist diese Darstellungsweise nicht ganz zweckmässig, da sie nicht vollkommen symmetrisch in Bezug auf die drei Bestandteile ist, und es ist deshalb von W. Gibbs[1]) eine etwas andere angegeben worden, durch welche dieser Fehler vermieden wird. Man benutzt als Feld ein gleichseitiges Dreieck ABC, Fig. 216, und misst die Koordinaten senkrecht zu diesen Seiten. Jeder Punkt p in dem Felde hat die Eigenschaft, dass die Summe $pa + pb + pc$ dieser Senkrechten gleich der Höhe des Dreiecks ist. Da nun auch die Summe der drei

Fig. 216.

Molenbrüche oder der drei Anteile gleich Eins ist, so sieht man, dass alle denkbaren Zusammenstellungen der Werte der Molenbrüche durch je einen Punkt des Dreiecks dargestellt werden können, den man so wählt, dass die von ihm aus gezogenen Senkrechten zu den Dreiecksseiten den vorgelegten Molenbrüchen gleich sind.

Um dies Koordinatensystem zu benutzen, teilt man die drei Ecknormalen in je 10, bezw. 100 Teile und legt durch die Teilpunkte Senkrechte, d. h. Parallele zu den Gegenseiten. Dann erhält man ein Feld wie Fig. 216. Soll ein Gemisch aus den Anteilen x_a, x_b, x_c dargestellt werden, so sucht man den Wert von x_a auf der von A ausgehenden,

[1]) Thermodyn. Studien, S. 141. Leipzig 1892.

den von x_b auf der von B ausgehenden Normalen auf; der Durchschnitt der durch diese Punkte gehenden Netzlinien stellt den gesuchten Punkt dar. Umgekehrt findet man die einem gegebenen Punkte entsprechende Zusammensetzung, wenn man die Durchschnittspunkte der durch ihn gehenden Netzlinien mit den drei Normalen aufsucht und die zugehörigen Zahlen abliest. So hat der in Fig. 216 angegebene Punkt p die Koordinaten $x_a = 0{\cdot}5$, $x_b = 0{\cdot}3$, $x_c = 0{\cdot}2$.

Bei der praktischen Benutzung des Koordinatennetzes wird man die Ziehung der drei Ecknormalen entbehrlich finden, und die zugehörigen Zahlen an einer der anliegenden Seiten des Dreiecks mittelst der Netzlinien ablesen. Man hat sich hierbei nur zu merken, dass man die Zählung immer von der Gegenseite des gesuchten Bestandteils beginnt. Eine Bezifferung wird durch Hervorheben der halben und ganzen Zehntel (bei Hundertstelteilung) mittelst stärkerer Linien entbehrlich gemacht. Zur Bequemlichkeit kann man sich die drei Netzlinien 0·5 noch besonders hervorheben.

27. **Das zweite Reaktionsschema.** Diese Darstellungsweisen erfordern keine weiteren Bemerkungen, wenn es sich um Reaktionen handelt, die nach dem Schema $m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 = n C$ erfolgen. Handelt es sich aber um Vorgänge vom Typus $m_1 A_1 + m_2 A_2 = n_1 B_1 + n_2 B_2$, so treten negative Stoffmengen auf, und indem man diese entgegengesetzt zu den positiven rechnet, entsteht neben dem einen Dreieck ein zweites. Die Seite, mit welcher beide Dreiecke aneinander grenzen, ist entweder die, an deren Ecken A_1 und A_2 stehen, oder die mit $B_1 B_2$. Die beiden anderen Stoffe finden sich dann an den beiden gegenüberliegenden Ecken.

Um eine Anschauung von den hier auftretenden Verhältnissen zu haben, denke man sich etwa unter A_1 und A_2 binäre Stoffe $M_1 N_1$ und $M_2 N_2$; dann sind B_1 und B_2 $M_1 N_2$ und $M_2 N_1$. In einem Gebilde mit drei Freiheiten, wie es durch die Figur (unter Einbeziehung einer räumlichen Temperatur- oder Druckaxe) dargestellt wird, können nur drei von diesen Stoffen vorhanden sein, einer der vier Stoffe muss notwendig in der Gesamtsumme fehlen. Quantitativ lassen sich aber alle Zusammensetzungen durch beliebige drei von den vier Stoffen darstellen, wenn man negative Mengen einführt. Solange die Zusammensetzung des darzustellenden Gebildes durch lauter positive Werte der drei Stoffe darstellbar war, bleibt der darstellende Punkt in dem Dreieck, in dessen Ecken diese drei Stoffe stehen. Sowie dagegen zur Darstellung des Gebildes eine negative Stoffmenge eingeführt werden muss, tritt der Punkt in das andere Dreieck über, in welchem diese Zusammensetzung

durch drei positive Werte unter Benutzung des vierten Stoffes darg
stellt werden könnte.

In Fig. 217 hat der Punkt ∘ im Dreieck M_1N_1, M_2N_2, M_1N_2 d

M_1N_2
M_1N_1
M_2N_2
M_2N_1

Fig. 217.

positiven Koordinaten $M_1N_1 = 0{\cdot}55$, $M_2N_2 = 0{\cdot}15$, $M_1N_2 = 0{\cdot}30$.
zieht man aber den Punkt mittelst der Netzlinien auf das Dreieck M_1
M_2N_2, M_2N_1, so sind die Koordinaten $M_1N_1 = 0{\cdot}85$, $M_2N_2 =$ 0
$M_2N_1 = -0{\cdot}30$. Somit kann man also jedes Gebilde auf eines

beiden Dreiecke allein beziehen, und hat nur für einen Stoff die Möglichkeit negativer Werte zuzulassen. Sowie solche auftreten, ist statt dieses Stoffes der „reziproke", d. h. aus den beiden anderen Anteilen bestehende thatsächlich vorhanden.

Aus dem Vergleich der beiden Ausdrücke für dasselbe Gebilde:

$$M_1N_1 = 0{\cdot}55 = x,\quad M_2N_2 = 0{\cdot}15 = y,\quad M_1N_2 = 0{\cdot}30 = z,$$
$$M_1N_1 = 0{\cdot}85 = x',\quad M_2N_2 = 0{\cdot}45 = y',\quad M_2N_1 = -0{\cdot}30 = z',$$

geht die Regel hervor, dass für den Übergang aus der einen Koordinatengruppe in die andere die Formeln gelten:

$$x_A' = x_A + x_C,\quad x_B' = x_B + x_C,\quad x_C' = -x_C.$$

Aus dem Anblicke der Fig. 217 ergiebt sich, da die Entfernungen der parallelen Gegenseiten des Rhombus beiderseits gleich, und zwar nach der Voraussetzung $x_A + x_B + x_C = 1$, gleich Eins sind, diese Beziehung geometrisch. Denn es findet sich durch Anschauung:

$$x_A + x_B' = 1,\quad x_B + x_A' = 1,\quad x_C = -x_C',$$

Fig. 218.

Fig. 219.

und zieht man die beiden ersten Gleichungen von $x_A + x_B + x_C = 1$ ab, so kommt, wie oben:

$$x_A' = x_A + x_C,\quad x_B' = x_B + x_C,\quad x_C' = -x_C.$$

Bezüglich der weiteren geometrischen Eigenschaften dieser Darstellungsweise ist noch zu bemerken, dass Punkte, die auf einer durch einen Eckpunkt gehenden Geraden liegen, Gemische angeben, welche die beiden anderen Bestandteile in konstantem Verhältnis enthalten. Dies ergiebt sich unmittelbar daraus, dass die von einem beliebigen Punkte einer solchen Geraden auf die beiden anliegenden Seiten gefällten Normalen in konstantem Verhältnis stehen. Fig. 218 lässt diese Beziehung alsbald erkennen.

Punkte, die auf einer beliebigen Geraden liegen, ergeben das Verhältnis zweier Bestandteile nicht konstant, wohl aber ist das Verhältnis zwischen einem Bestandteil und einem anderen nach Abzug eines unveränderlichen Wertes konstant. Aus Fig. 219 ergiebt sich $b_1/(c_1 - \gamma) =$

$h_2 : (c_2 - \gamma) =$ const., wo γ die Länge der Normalen vom Durchschnittspunkte auf die Seite AB ist.

Ferner haben alle Punkte, die auf irgend einer Geraden liegen, die Eigenschaft, dass man jedes einem solchen Punkte entsprechende Gemisch aus Gemischen zusammensetzen kann, die irgend welchen anderen Punkten derselben Geraden entsprechen. Liegt das herzustellende Gemisch zwischen den anderen, so kann es durch Zusammensetzung hergestellt werden; liegt es dagegen ausserhalb, so kann es nur durch Entfernung des am anderen Ende liegenden Gemisches aus dem mittleren erhalten werden. Die gegenseitigen Abstände der drei Punkte geben die Verhältnisse an, in denen die endständigen Gemische zusammengebracht werden müssen, um das mittlere zu ergeben.

28. **Dampfdrucke dreifacher homogener Gemische.** Die Darlegungen über die Dampfdruckverhältnisse zweifacher Gemische (S. 611) geben die Anhaltspunkte für eine Übersicht der bei dreifachen zu erwartenden Ergebnisse. Bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens, welches in Bezug auf die experimentelle Durcharbeitung dieses Gegenstandes überaus dürftig ist, muss die Darstellung wesentlich auf diese theoretische Seite beschränkt bleiben[1].

Stellt man die Zusammensetzung aller aus drei Bestandteilen hergestellten Gemische auf die S. 984 angegebene Weise in einem Dreieck dar, so wird man für irgend eine Temperatur den zu jedem Gemisch gehörigen Gesamtdruck, oder für jeden Druck die Temperatur, bei welcher die Dämpfe ihn aufweisen, senkrecht zu der Zeichenebene auftragen können und erhält dadurch ein dreiseitiges, aufrecht stehendes Prisma, welches [illegible] durch eine gewölbte stetige Fläche abgeschlossen ist. Das [illegible] unter der einstweilen festgehaltenen Voraussetzung, dass [illegible] in dem ganzen untersuchten Gebiete sich zu einer homogenen Lösung vereinigen. Die anzustellenden Betrachtungen werden uns später unmittelbar an die Fälle führen, in denen diese Voraussetzung unzutreffend ist.

Dieses Prisma ist an den drei Prismenseiten durch Grenzlinien abgeschlossen, welche für das entsprechende aus nur zwei Bestandteilen bestehende Gemisch die Dampfdruckkurven (S. 618 ff.) darstellen. Die Gestalt der Fläche wird gemäss den an den einfacheren Fällen gemachten Wahrnehmungen [illegible] durch die Form dieser drei Grenzlinien beeinflusst werden.

[1] W. [illegible], Dampfdrucke ternärer Gemische. [illegible] Ges. d. Wiss. 25, [illegible]. Ausgegeben Jan. 1900.

Von solchen Grenzlinien hat die Beobachtung mit Sicherheit bisher nur drei verschiedene Arten erkennen lassen; wir dürfen uns daher vorläufig auf diese drei Arten beschränken. Diese sind: einfach aufsteigende Linien, solche mit einem Maximum und solche mit einem Minimum. Es ist mit anderen Worten der Differentialquotient dp/dx_A bezw. dp/dx_B und dp/dx_C entweder innerhalb des ganzen Gebietes von gleichem Zeichen, oder er geht einmal durch Null. Die Möglichkeit, dass er mehrmals durch Null geht, soll also zunächst ausgeschlossen sein. Bezeichnet man diese drei Arten mit I, II und III, gemäss Fig. 220, so giebt es folgende Zusammenstellungen:

Fig. 220.

I I I, I I II, I I III, I II II, I II III, I III III, II II II, II II III, II III III, III III III

Dies sind zehn Fälle, zu denen noch verschiedene Unterabteilungen kommen.

29. **Der Fall I I I.** Die Frage, welche hier gestellt wird, ist die nach dem Verhalten bei der isothermischen oder isobarischen Destillation. Erstere wird durch die Untersuchung der Dampfdrucke, die andere durch die Untersuchung der Siedepunkte erledigt. Die in einem Falle auftretenden Verhältnisse finden sich sehr nahe im anderen in reziproker Gestalt wieder, d. h. die Gemische mit dem kleinsten Dampfdrucke haben den höchsten Siedepunkt und umgekehrt. Vollkommen ähnlich in solchem Sinne sind die beiden Erscheinungsreihen allerdings nicht, aber die vorhandenen Abweichungen werden selten so gross werden, dass die Übertragung der allgemeinen Verhältnisse von dem einen Gebiete auf das andere wesentlich fehlerhaft würde.

Da die Betrachtung der Dampfdrucke bei einer und derselben Temperatur, der isothermischen Destillation entsprechend, theoretisch etwas einfachere Verhältnisse umfasst, so soll sie der Darstellung zu Grunde gelegt werden. Die gleichzeitige Angabe der entsprechenden Verhältnisse für die Siedepunkte bei konstantem Druck wird unterlassen werden, um die Darstellung nicht zu schleppend zu machen; die Ergänzung in diesem Sinne kann leicht vom Leser vorgenommen werden.

Für die Untersuchung der Erscheinungen an ternären Gemischen werden wir uns desselben Hilfsmittels bedienen, welches das Studium der binären Gemische so anschaulich gemacht hat. Wir denken uns auf der Fläche, welche die Gesamtheit der Drucke in ihrer Abhängigkeit

von der Zusammensetzung der Flüssigkeit darstellt, einen schweren Körper, der mit grosser Reibung herabgleitet. Die Bewegungen, welche er auf der Fläche ausführt, stellen qualitativ die Änderungen dar, welche die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei der Destillation erleidet.

Die umgekehrte Betrachtung, dass ein aufsteigender Körper die Änderungen in der Dampfphase angiebt, ist nicht unmittelbar anzuwenden, da die Zusammensetzung der letzteren von der der Flüssigkeit im allgemeinen verschieden ist. Wenn man die entsprechende Fläche in Bezug auf die Zusammensetzung des Dampfes konstruieren würde, so würde ein solches Verfahren mit dem aufstrebenden Körper anwendbar sein[1]).

Fig. 221.

Über den allgemeinen Verlauf kann man folgendes aussagen. In den die reinen Stoffe darstellenden Punkten und in den ausgezeichneten Punkten fallen beide Flächen zusammen. Denn da ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes notwendig mit Gleichheit in der Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf verbunden ist, so treten in diesen ausgezeichneten Punkten notwendig beide Flächen zusammen, und in der Nähe solcher Punkte werden beide wenig voneinander abweichen. Diese Thatsachen gestatten bereits eine Reihe wichtiger Schlüsse. Hierzu kommt noch ein weiterer Zusammenhang, der sich an den später zu erörternden Begriff der unüberschreitbaren Linien knüpft.

Untersucht man nun die verschiedenen Möglichkeiten, so stellt der Fall III die einfachsten Verhältnisse dar. In Fig. 221 ist die entsprechende Fläche,

[1]) Eine quantitative Darstellung durch den herabsinkenden, bezw. aufsteigenden Probekörper lässt sich nicht durch die Betrachtung der Dampfdruckfläche, sondern durch die der Fläche der Funktion ζ nach Gibbs oder des thermodynamischen Potentials gewinnen. Diese hat im allgemeinen die Form der Dampfdruckfläche, unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dass sie die Grenzebenen und -kanten nicht wie diese unter einem bestimmten Winkel schneidet, sondern sich ihnen asymptotisch anschliesst. Da über die genaue Form dieser Fläche zur Zeit nur wenig bekannt (vergl. S. 1003) und ihre experimentelle Darstellung schwierig ist, so ist der Anschaulichkeit wegen zunächst die Betrachtung der Dampfdruckfläche den nachstehenden Darlegungen zu Grunde gelegt worden.

die von lauter Grenzlinien ohne Maximum oder Minimum eingefasst ist, perspektivisch veranschaulicht.

Da die Fläche nirgend ein Maximum oder Minimum zeigt, so folgt, dass jedenfalls der am schwersten flüchtige und ebenso der am leichtesten flüchtige Anteil durch Destillation rein abscheidbar ist, wenn man den Prozess sehr oft ausführt. Die mit A und C bezeichneten Stoffe lassen sich also jedenfalls trennen.

Eine weitere Frage ist, was aus dem Stoffe mit mittlerem Siedepunkte wird. Man überzeugt sich leicht, dass auch diese schliesslich als konstant siedende mittlere Fraktion auftreten muss. Denn wenn man von irgend einem beliebigen Punkte ausgeht und die Änderung des Rückstandes verfolgt, so muss man in die Nähe einer der Randlinien AC oder AB gelangen, d. h. in beliebiger Annäherung ein binäres Gemisch erhalten. Ein solches kann aber nach der Voraussetzung in seine beiden Bestandteile geschieden werden. Da eine gleiche Betrachtung für das Destillat gilt, so ist das Gesamtergebnis, dass in diesem Falle alle drei Bestandteile durch Destillation geschieden und in reinem Zustande erhalten werden können.

30. Unüberschreitbare Linien. Gehen wir zu der Zusammenstellung I I II über, so finden wir zunächst drei Unterabteilungen, je nach der Lage der drei Hauptpunkte. Der Punkt, in welchem die beiden Linien vom Typus I zusammentreffen, kann entweder höher, als die beiden Enden der Linie vom Typus II liegen, oder niedriger, oder endlich zwischen beiden. Es kann mit anderen Worten der Dampfdruck des Bestandteils, der kein binäres Gemisch mit einem Maximum giebt, eine der drei genannten Lagen zu den Dampfdrucken der beiden anderen Bestandteile haben.

Fig. 222.

Der erste Fall wird durch Fig. 222 dargestellt. Untersuchen wir die Fläche mit unserem Probekörper, so finden wir zunächst zwei Regionen zu beiden Seiten der punktierten Linie RA, welche die Eigenschaft

haben, dass der Körper nie aus der einen in die andere gelangen kann. Gemische aus der Region ARC können durch Destillation nie so geändert werden, dass sie durch einen Punkt von BRC dargestellt werden. Daraus folgt, dass ein Gemisch aus der Region ARC niemals reines B liefern kann, und eines aus BRC nie reines A. Vielmehr wird ARC den reinen Stoff C im Destillat, reines A im Rückstande geben, und aus den Zwischenfraktionen wird sich allmählich das aus A und B bestehende binäre Gemisch R aussondern. Es ist dasselbe Gemenge, welches als Destillat der binären Gemenge dieser beiden Stoffe erscheint, und durch Destillation nicht zu scheiden ist. Entsprechendes gilt für das Gebiet ARB.

Die Linie AR ist also eine innere Grenzlinie, die durch die hier betrachteten Änderungen nie überschritten werden kann. Sie ist in solchem Sinne ganz vergleichbar mit den Maximal- und Minimalpunkten binärer Gemische, die ja auch nicht durch Destillation überschritten werden können. Wir wollen derartige Linien daher künftig unüberschreitbare nennen.

Eine Folge dieser Eigenschaft ist, dass wenn ein ternäres Flüssigkeitsgemisch infolge seiner Zusammensetzung in diese Linie fällt, es sie bei der Destillation nicht verlassen kann. Dies ist nicht so zu verstehen, dass bei solchen Gemischen Flüssigkeit und Dampf gleich zusammengesetzt sind; dies ist sicher nicht der Fall, da die Linie ja [illegible] der [illegible] Wohl aber ist die Zusammensetzung des Dampfes durch einen anderen, höher gelegenen Punkt derselben Linie ausgedrückt [illegible] eines der [illegible] zwei Anteile aus- [illegible] der Linie dar- [illegible] das Gemisch R mit den [illegible] dieser Linie verhält [illegible] binäres Gemisch im Maxi- [illegible]

[illegible] der unüberschreitbaren [illegible] Flächen berühren [illegible] die Zusammensetzung der [illegible] Zusammensetzung des Dampfes [illegible] aber, wie aus dem Ge- [illegible] Punkte [illegible] Nur wenn die [illegible] hat solch

Fällen werden wir später begegnen), fallen die entsprechenden Punkte an dieser Stelle zusammen. Ausser an dieser Stelle fallen sie nur noch an den Endpunkten der Linie zusammen, aber nirgend sonst[1]).

Eine letzte wichtige Eigenschaft der unüberschreitbaren Linie ist endlich, dass ihr Grundriss eine Gerade sein muss.. Denn da das Gemisch bei der Destillation diese Linie nicht verlassen kann, so muss notwendig jeder Punkt der Linie die Beschaffenheit haben, dass das entsprechende Gemisch aus solchen anderen Gemischen (dem Destillat und dem Rückstande) zusammensetzbar ist, welche auf anderen Punkten der gleichen Linie liegen. Diese Eigenschaft kommt aber nur der Geraden zu[2]).

Man gelangt zu dem gleichen Ergebnis, wenn man sich überlegt, dass ein jedes einem Punkte der Linie entsprechende Gemisch sich durch Destillation vollständig in die konstant siedenden Flüssigkeiten muss scheiden lassen, in deren Punkten die Linie beiderseits endigt. Es muss sich daher auch jedes Gemisch der Linie aus diesen beiden Flüssigkeiten zusammensetzen lassen.

Liegt der Dampfdruck A des dritten Stoffes tiefer, als die der Stoffe B und C, so entsteht die Fig. 223. Die Diskussion führt zu ähnlichen Ergebnissen. Durch Destillation wird jedes Gemisch aus dem Gebiete ARC in den reinen Rückstand A und das konstant siedende Gemisch R im Destillat geschieden; der reine Stoff C lässt sich aus den Mittelfraktionen aussondern. Ein ursprünglich auf der unüberschreitbaren Linie AR belegenes Gemisch verhält sich dagegen wie ein binäres Gemisch und giebt nur A und R.

Liegt endlich der Punkt A zwischen B und C, Fig. 224, so liegen die Verhältnisse wieder ähnlich. Man kann entweder nur A, C und R,

---

[1]) Wenn eine unüberschreitbare Linie in ihrem ganzen Verlauf horizontal wäre, so fände auch kein Zusammenfallen Punkt für Punkt statt, sondern jede Flüssigkeit der ganzen Linie wäre mit jedem Dampfe im Gleichgewicht.

[2]) Auf den Begriff der unüberschreitbaren Linie gelangte ich im Herbst 1899 bei der Bearbeitung des vorliegenden Kapitels. Das Ergebnis erschien mir so interessant, dass ich alsbald eine experimentelle Bearbeitung der Frage veranlasste, bei der allerdings zunächst nur die sehr grossen Schwierigkeiten zu Tage traten, einigermassen genaue Werte für die Dampfdrucke ternärer Gemenge zu ermitteln. Da damals noch keine andere Bearbeitung der Frage vorlag, so veröffentlichte ich meine theoretischen Ergebnisse (S. 988, Anm.) und verschob die Ausgabe des Kapitels bis zur Gewinnung experimenteller Unterlagen. Die unerwartete Verzögerung hierin zwingt mich nun doch, das vorliegende Kapitel als theoretisches erscheinen zu lassen. Inzwischen ist die gleiche Frage von etwas anderen Gesichtspunkten aus von F. Schreinemakers in einer Reihe ausführlicher Arbeiten (Zeitschr. f. phys. Chemie 36, 257 ff. 1901) behandelt worden.

oder A, B und R voneinander trennen, dagegen nie aus einem Gemenge die Anteile B und C einzeln rein erhalten.

In Summa verhalten sich diese Fälle so, als wäre das dreiseitige Prisma durch einen in der Linie AR parallel zur Axe gelegten Schnitt in zwei unabhängige dreiseitige Prismen zerlegt, deren Gemische sich wie im ersten Falle verhalten. Nur sind die schliesslichen Ergebnisse der Trennung nicht die drei reinen Stoffe, sondern je zwei und das konstant siedende Gemenge R. Die den Figg. 222 bis 224 beigegebenen Grundrisse zeigen dies noch deutlicher.

Fig. 223. Fig. 224.

31. **Der Fall I I III.** Wenn neben den zwei einfachen Linien vom Typus I eine Linie III mit einem Minimum vorhanden ist, so ergeben sich ganz dieselben Betrachtungen, wie im vorigen Falle, wie denn überhaupt die Fälle mit II und die mit III einander ganz parallel gehen. Die Darstellung dieser Fälle in den Figg. 225 bis 227 braucht nur betrachtet zu werden, um die Richtigkeit dieser Behauptung alsbald hervortreten zu lassen.

32. Der Fall **I II II.** Aus der Betrachtung der Dampfdruckfläche ABC, Fig. 228, ergiebt sich zunächst, dass zwischen den beiden binären

Fig. 225.

Fig. 226.

Fig. 227.

Fig. 228.

Maximalwerten R und S eine unüberschreitbare Linie verlaufen muss. Über das Verhalten eines Gemisches aus dem Gebiete BRS ist daher nichts neues zu sagen, es wird in die Bestandteile B, R und S getrennt werden. Gegen die früheren Fälle macht sich nur der Unterschied geltend, dass hier zwei von den Fraktionen binäre Gemische sind, und nur eine ein reiner Stoff. Dies ist die Folge davon, dass hier fünf konstant siedende Flüssigkeiten vorhanden sind: die drei reinen Stoffe und die beiden binären Maximalgemische.

Eine neue Überlegung fordert das Viereck CRSA. Man könnte geneigt sein, anzunehmen, dass ein Gemisch aus diesem Gebiete sich in vier Fraktionen wird spalten lassen. Doch zeigt eine eindringendere Überlegung, dass zwischen R und A, d. h. zwischen dem höchsten Punkte des Feldes und der gegenüberliegenden Ecke noch eine unüberschreitbare Linie verläuft. Denn nach der Voraussetzung ist R höher als C und S; daher kann ein in der Nähe von C liegendes Gemisch nicht in das Feld ARS gelangen, und ein Gemisch aus diesem Felde ebensowenig nach ACR.

Die Voraussetzung, dass R höher als S ist, erscheint nicht als eine notwendige. Nimmt man umgekehrt an, dass S höher liegt als R, so wird aus denselben Gründen eine unüberschreitbare Linie von S nach C verlaufen. Es geht in allen Fällen die unüberschreitbare Linie von dem höchsten Punkte des Vierecks nach dem gegenüberliegenden.

Alle diese unüberschreitbaren Linien sind im Grundriss Gerade. Der Beweis beruht auf ganz ähnlichen Überlegungen, wie die S. 993 gegebenen.

Im Falle I II II und, wie gleich hinzugefügt werden soll, in dem ganz entsprechenden Falle I III III Fig. 229 wird also das ganze Gebiet in je drei Dreiecke zerlegt, die durch zwei unüberschreitbare Linien voneinander geschieden sind. Jedes dieser Dreiecke ergiebt drei Fraktionen, von denen in zwei Fällen zweie binäre Gemische sind, während die dritte durch einen reinen Bestandteil gebildet wird; im dritten Falle ist es umgekehrt.

Auf den beiden unüberschreitbaren Linien verhalten sich die ternären Gemische wieder wie binäre. Die Fraktionen sind in einem Falle zwei binäre Gemische, im anderen ein binäres Gemisch und ein reiner Bestandteil. Ausserdem sind fünf Punkte da, welche konstant siedende Flüssigkeiten kennzeichnen.

33. **Die Fälle II II II und III III III.** Wenn die drei Grenzlinien der binären Gemische sämtlich ein Maximum aufweisen, so tritt eine neue Eigentümlichkeit auf. Diese besteht darin, dass der höchste Punkt der ternären Dampfdruckfläche nicht mehr in einem der Eckpunkte

oder auf einer der Grenzlinien liegt. Er rückt vielmehr in das Innere der Fläche hinein, und hierdurch entstehen neue Mannigfaltigkeiten[1]).

Bezeichnen wir den höchsten Punkt mit X, so ist auf ihn zunächst dieselbe Überlegung anzuwenden, welche über die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes bei einem binären Maximalpunkte entwickelt wurde. Da nicht angegeben werden kann, in welchem Sinne der Dampf von der Flüssigkeit verschieden zusammengesetzt sein könnte (S. 990), so muss geschlossen werden, dass

Fig. 229.

Fig. 230.

er gleich zusammengesetzt ist. Daraus folgt weiter, dass eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung X unverändert destillieren muss. Ein solches ternäres Gemisch verhält sich so, wie ein binäres Gemisch mit maximalem Dampfdruck, oder wie ein reiner Stoff.

Es sind demnach insgesamt sieben konstant siedende Flüssigkeiten vorhanden: die drei reinen Bestandteile A, B, C, die drei binären Maximalgemische R, S, T und das ternäre Maximalgemisch X.

Unüberschreitbare Linien verlaufen nun zunächst, Fig. 230, zwischen

[1]) Es darf einstweilen nicht als eine Unmöglichkeit angesehen werden, dass nicht auch in einem der früher erörterten Fälle ein Minimal- oder Maximalpunkt

A, B, C und X; ferner zwischen R, S, T und X. Es sind also im ganzen sechs unüberschreitbare Linien vorhanden, deren Grundrisse aus bekannten Gründen alle Gerade sind. Sie treffen alle im Punkte X zusammen, und teilen das Feld in sechs Dreiecke, in deren Ecken je ein reiner Stoff, ein binäres Gemisch und das ternäre Gemisch X liegt. Ein beliebiges Gemisch zerfällt daher beim Destillieren in drei Fraktionen: einen reinen Bestandteil, ein binäres Gemisch und das ternäre Gemisch. Letzteres wird also in jedem Falle in gleicher Zusammensetzung erhalten.

Ein Gemisch, das auf einer unüberschreitbaren Linie liegt, zerfällt in das konstante ternäre Gemisch und entweder einen reinen Bestandteil, oder ein binäres Gemisch von konstantem Siedepunkte.

Es ist noch besonders hervorzuheben, dass die beiden Geraden AX und XR und die entsprechenden anderen Paare von einander ganz unabhängig sind, und nicht etwa sich gegenseitig verlängern. Es mag ein solches Verhalten vielleicht aus besonderen Gründen eintreten, aus den hier benutzten allgemeinen Grundlagen ergiebt es sich, soweit ich urteilen kann, nicht[1]).

Völlig analog den hier betrachteten Beziehungen sind die Ergebnisse, die man bei dem Zusammentreten dreier Grenzlinien mit je einem Minimum findet. Sie brauchen daher nicht besonders entwickelt zu werden, da sie aus Fig. 231 unmittelbar ersichtlich sind.

34. **Die Fälle II II III und II III III.** Wenn Grenzlinien des Typus II und III gleichzeitig in einem ternären Gemisch auftreten, so erscheint an der Dampfdruckfläche eine neue Gestaltung, eine Sattelfläche. Es ist dies eine Fläche, deren Durchschnitte mit den ver-

---

im Inneren der Fläche auftreten könnte. Dies würde nur der Annahme widersprechen, welche eingangs gemacht worden ist, dass in der Nähe der Grenzlinien die Durchschnitte durch die Dampfdruckfläche denselben Typus behalten, wie die Grenzlinien ihn haben. Diese Annahme ist zwar die einfachste und wird voraussichtlich auch in der Mehrzahl der Fälle zutreffen, es ist aber kein Grund anzugeben, warum nicht auch Abweichungen hiervon möglich wären.

Eine Vermehrung der Mannigfaltigkeiten würde indessen durch solche und ähnliche Fälle nicht hervorgerufen werden. Sie würden wesentlich einem der gegenwärtig erörterten zuzurechnen sein, die durch das Auftreten eines Maximalpunktes im Inneren der Dampfdruckfläche gekennzeichnet sind, und es würde nur dem Ausbleiben des Maximalpunktes an der Grenze entsprechend die zugehörige unüberschreitbare Linie fortfallen.

[1]) Da in der Nähe des Maximalpunktes die Richtung der unüberschreitbaren Linien wegen der mehr und mehr horizontal werdenden Tangente zunehmend weniger bestimmt ist, so stellt deren Zusammentreffen im Punkt X keine *wirklichen* Winkel dar.

schiedenen Vertikalebenen einerseits Minima, andererseits Maxima aufweisen. In einer solchen Fläche giebt es einen Punkt, der der höchste aller Minimalpunkte und der niedrigste aller Maximalpunkte gleichzeitig ist; diesen ausgezeichneten Punkt nennen wir den Sattelpunkt X.

Betrachten wir eine der beiden Flächen mit einem Sattelpunkte, z. B. die Fläche II II III, Fig. 232, und wenden das allgemeine Prinzip für die Veränderung der Gemische durch Destillation auf diesen Fall an, so ergiebt sich folgendes. Die Gesamtfläche muss zunächst zwischen

Fig. 231.

Fig. 232.

den beiden Maximalpunkten S und T eine unüberschreitbare Linie haben. Ferner wird eine solche zwischen dem Minimalpunkte R und der gegenüberliegenden Ecke A bestehen müssen. Diese Linien müssen daher in einem Punkte zusammentreffen, und dieser kann kein anderer, als der Sattelpunkt X sein. Hierbei ist zu bemerken, dass die beiden durch den Punkt X getrennten Teile jeder dieser Linien nicht notwendig in derselben Geraden liegen müssen. Jede von ihnen muss im Grundriss eine Gerade zwischen X und dem entsprechenden Endpunkte sein; es ist aber nicht nötig, dass diese Teile miteinander eine ungebrochene Gerade bilden.

Der Grundriss wird dadurch in zwei Dreiecke und zwei Vierecke geteilt. Die beiden ersten geben zu keinen weiteren Erörterungen Anlass; sie führen zu dem Schlusse, dass ein innerhalb ihrer Flächen belegenes Gemisch durch Destillation in je drei Fraktionen zerlegt wird, von denen eine der reine Stoff C, die andere ein binäres Gemisch und die dritte ein ternäres Gemisch, und zwar das durch den Sattelpunkt X bestimmte ist.

In den beiden Vierecken findet sich noch je eine unüberschreitbare Linie, welche zwischen dem tiefsten Punkte des ganzen Gebietes R, und den beiderseits liegenden höchsten Punkten S und T verläuft.

Das Feld wird dadurch in weitere vier Dreiecke geteilt, durch deren Eckpunkte die entsprechenden Fraktionen bei der Destillation angegeben werden. Von diesen vier enthalten aber nur zwei das ternäre Gemisch an einer ihrer Ecken; zwei andere, CRS und BRT, geben neben reinem Stoffe nur binäre Gemische. Dies ergiebt den Unterschied gegen die Fälle II II II und III III III, wo auch sechs Dreiecke auftraten, die aber sämtlich eine Ecke im ternären Gemisch hatten.

Das Gesamtergebnis dieser Betrachtungen ist also folgendes. Wird ein beliebiges Gemisch destilliert, so zerfällt es immer in drei Fraktionen. Liegt das Gemisch innerhalb des Gebietes ATXS, so zerfällt es in je einen reinen Stoff, ein binäres Gemisch von konstantem Siedepunkte und in das ternäre von gleicher Eigenschaft; liegt es in RTXS, so giebt es zwei binäre konstante Lösungen und eine ternäre. Liegt das Gemisch endlich in einem der Dreiecke CRS oder BRT, so zerfällt es in einen reinen Bestandteil und zwei binäre konstant siedende Gemische.

Im Felde verlaufen sechs unüberschreitbare Linien, welche wieder die Eigenschaft haben, dass Gemische, die auf ihnen liegen, nur in zwei Fraktionen zerfallen. Von diesen Linien ergiebt nur eine einen reinen Bestandteil neben dem ternären konstanten Gemisch. Drei andere ergeben neben diesem ternären Gemische je ein binäres von konstantem Siedepunkte. Zwei unüberschreitbare Linien führen endlich zu je zwei binären Gemischen als Produkten der fraktionierten Destillation.

Endlich sind sieben Punkte vorhanden, welche untrennbaren Flüssigkeiten entsprechen: die drei reinen Stoffe, die drei binären konstanten Gemische und ein ternäres konstantes Gemisch.

Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der Fälle II II II und III III III stellt sich heraus, dass sie sich wesentlich durch die Lage zweier unüberschreitbarer Linien unterscheiden. Statt der Linien AX und BX im symmetrischen Falle treten die Linien RS und RT in dem weniger symmetrischen Falle auf.

Fig. 233 stellt den Fall II III III dar, auf den die eben angestellten Betrachtungen gleichlautend Anwendung finden.

35. **Der Fall I II III.** Als letzten Fall haben wir schliesslich den zu erörtern, wo alle drei Linientypen gleichzeitig auftreten. Gemäss der allgemeinen Beziehung, dass das Vorhandensein der Linien vom Typus I die Mannigfaltigkeit vermindert, ist auch hier eine nicht so weitgehende Teilung des Feldes, wie in den letzten Fällen zu erwarten.

Die Anschauung der Fig. 234 zeigt, dass wieder ein Sattelpunkt erscheint, in welchem sich vier unüberschreitbare Linien treffen. Es

Fig. 233.

Fig. 234.

entstehen dadurch zunächst drei Dreiecke mit je einer Ecke im Sattelpunkte X, und ein Viereck BRXT, zwischen dessen höchstem Punkte R und tiefstem Punkte T noch eine unüberschreitbare Linie verläuft. Das ganze Feld wird dadurch in fünf Dreiecke geteilt, die durch fünf unüberschreitbare Linien begrenzt werden.

Von diesen fünf Dreiecken sind vier von der Beschaffenheit, dass ...er Fraktionen das ternäre Gemisch X ergeben. Ein Drei... ...m zwei reine Stoffe als Fraktionen, zwei Dreiecke ...nen Stoff und ein binäres Gemisch, eines ergiebt

Das fünfte Dreieck ergiebt endlich als Fraktionen einen reinen Stoff und zwei binäre Gemische.

36. **Zusammenstellung.** Stellt man nun alle diese Ergebnisse zusammen, so ergiebt sich zunächst, dass bezüglich der Mannigfaltigkeit sechs Klassen vorhanden sind, indem solche Klassen, in denen die Linien vom Typus II durch solche vom Typus III ersetzt sind, sich übereinstimmend verhalten. Die verschiedenen Klassen sind durch die Zahl der Fraktionen, der unüberschreitbaren Linien, der getrennten Dreiecksfelder, und die Beschaffenheit der Fraktionen verschieden. In der nachstehenden Tabelle sind die Fälle übersichtlich zusammengefasst.

Klasse	Anzahl der Felder	Anzahl der unüberschr. L.	Anzahl der Fraktionen	Arten der Fraktionen
1 (I I I)	1	3 (0)	3	(111)
2 (I I II u. I I III)	2	4 (1)	4	$(112)^2$
3 (I II II u. I III III)	3	5 (2)	5	(112) $(122)^2$
4 (I II III)	5	8 (5)	6	(122) (113) $(123)^2$ (223)
5 (II II III u. II III III)	6	9 (6)	7	$(122)^2$ $(123)^2$ $(223)^2$
6 (II II II u. III III III)	6	9 (6)	7	$(123)^6$

Zur Erklärung der Tabelle sei folgendes bemerkt. In der ersten Spalte sind die sechs Klassen zusammengestellt, deren Mannigfaltigkeit untereinander verschieden ist. Wie man sieht, enthalten nur zwei Klassen je einen Fall; die anderen enthalten je zwei Fälle, die durch Vertauschung der Typen II und III gegeneinander entstehen.

Die Anzahl der Felder, in welche das Gesamtgebiet durch unüberschreitbare Linien zerlegt wird, nimmt von 1 bis 6 zu; die Zahl der letzteren von 3 auf 9, wenn man die drei binären Dampfdrucklinien als unüberschreitbar mitrechnet. Rechnet man nur die inneren unüberschreitbaren Linien, so werden die Zahlen um je 3 kleiner; sie sind in Klammern beigefügt.

Unter „Fraktionen“ ist die Anzahl konstant siedender Flüssigkeiten angegeben, die aus allen Gemengen insgesamt erhalten werden können. Sie nimmt von 3 auf 7 zu.

Die letzte Spalte endlich enthält die Beschaffenheit der Fraktionen. Unter 1 ist eine einheitliche Flüssigkeit (einer der Bestandteile) verstanden, unter 2 ein konstant siedendes binäres Gemisch, unter 3 ein ternäres Gemisch von konstantem Siedepunkte. Die Exponenten geben an, in wie vielen Feldern die Zusammenstellung vorkommt, die Summe der Exponenten ergiebt also die Zahlen der zweiten Spalte.

37. **Die Fläche der chemischen Energie.** Von der unmittelbaren Betrachtung der Dampfdrucke wenden wir uns nun zunächst zu allgemeineren Aufgaben; später werden wir auf diese besondere Frage nochmals zurückkommen. Diese allgemeineren Verhältnisse lassen sich mittelst der Funktion ζ, der chemischen Energie, untersuchen. Ganz ähnlich, wie S. 881ff. die binären Gemische mit Hilfe der Linie der chemischen Energie ζ behandelt worden sind, kann eine Untersuchung der Gleichgewichte dreifacher Gemenge mittelst einer entsprechenden ζ-Fläche vorgenommen werden. Indem man die unter bestimmten Voraussetzungen möglichen Mannigfaltigkeiten erschöpfend durcharbeitet, kann man sich ein Schema verschaffen, in welches die in einem gegebenen Falle beobachteten Verhältnisse systematisch untergebracht werden können.

Über die Form der Fläche, welche die chemische Energie als Funktion der Zusammensetzung darstellt, lässt sich einiges Allgemeine sagen[1]. Von der entsprechenden Linie bei binären Gebilden wurde gezeigt, dass sie die beiden einschliessenden Ordinaten, die die reinen Bestandteile darstellen, berührt. Die Fläche der chemischen Energie ergiebt sich, wenn man in jedem Punkte des Dreiecks, welches alle möglichen Zusammensetzungen aus drei Bestandteilen darstellt, eine Senkrechte errichtet denkt, welche die ζ-Grösse darstellt. Die Eigenschaft des homogenen flüssigen Gebildes, dass die äussersten Ordinaten Tangenten sind, bezieht sich dann nicht nur auf die drei den reinen Stoffen entsprechenden Ordinaten der Eckpunkte, sondern auch auf alle auf den Seiten des Dreiecks stehenden Ordinaten, so dass die auf diesen Seiten errichteten senkrechten Ebenen gleichfalls die ζ-Fläche berühren. Dies ergiebt sich aus der Betrachtung, dass alle flüssigen Gemische z. B. aus A und B sehr kleinen Mengen von C gegenüber ebenso als Lösungsmittel aufgefasst werden können, wie die reinen Bestandteile A oder B. Es gilt also auch für die ersten Anteile von C in diesen Gemischen die Formel (S. 881) $d\zeta/dx = K \ln x$, und daher wird die Fläche der chemischen Energie dort überall die entsprechende Ordinate zur Tangente haben, d. h. die ganze Ebene, die senkrecht auf AB steht, berührt die Fläche. Gleiches gilt für die Dreiecksseiten BC und CA.

Weiter wird man sagen müssen, dass in den eben genannten drei Ebenen, welche die binären Gemische darstellen, ζ-Linien verlaufen [illegible] elche den allgemeinen Charakter der für binäre Gemische [illegible] en, d. h. im einfachsten Falle sich nach Art einer

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 289. 1893.

Kettenlinie von beiden Seiten herabsenken. Daraus ergiebt sich für die einfachste Gestalt der ternären ζ-Fläche eine beutelförmig herunterhängende, allseits gerundete Fläche, Fig. 235, wie man sie etwa erhalten würde, wenn man einen innerhalb eines dreiseitig prismatischen Hohlraums aufgehängten Gummibeutel mit Wasser anfüllt oder mit Luft aufbläst, bis er die drei Prismenseiten berührt.

Diese Form kommt der Fläche zu, wenn die drei Bestandteile bei der gewählten Temperatur alle flüssig sind, und sich in allen Verhältnissen zu einer flüssigen Lösung vereinigen. Jede Abweichung von dieser Voraussetzung bewirkt eine Änderung der Fläche.

Bei den nachfolgenden Erörterungen werden wir noch von einer anderen Art räumlicher Darstellung Gebrauch machen, die man mit der ζ-Fläche nicht verwechseln darf. Da die für konstanten Druck und konstante Temperatur geltende ζ-Fläche bei drei Bestandteilen schon für sich eine räumliche Darstellung beansprucht, so kann eine jede derartige Fläche nur für eine bestimmte Temperatur gelten, und um den Einfluss der Temperatur darzustellen, bleibt nur übrig, für eine Anzahl von gleichabständigen Temperaturen die ζ-Flächen nebeneinander in dasselbe Koordinatensystem zu setzen. Dies ist ein so unübersichtliches Verfahren, dass eine andere Darstellungsweise erwünscht ist.

Diese ergiebt sich daraus, dass man als Isotherme nicht die ganze ζ-Fläche selbst benutzt, sondern ihre Projektion auf die Basis. In dieser kommt das Wichtigste, die Teilung der Gesamtfläche durch Grenzkurven, die Art der vorhandenen Gleichgewichte und die Zusammensetzung der Phasen genügend zum Ausdruck. Denkt man sich solche Basisflächen räumlich nach einer senkrecht zur Ebene stehenden Temperaturaxe über- oder nebeneinander gestellt, so lassen [illegible] Grenzkurven zu Flächen vereinigen, deren Gestalt der [illegible] eratur auf das

ebilde wiedergiebt. Zum Unterschiede von den isothermen ζ-Flächen ollen diese Flächen, deren Koordinaten die Molenbrüche x, y, z der toffe A, B, C und der Temperatur T sind, die Temperaturflächen eissen.

Das Verfahren entspricht völlig der Darstellung des Temperatur-influsses bei binären Gebilden durch Lösungslinien, welches im vorigen Kapitel eine so ausgedehnte Anwendung gefunden hat.

38. **Weitere Untersuchungen.** Bei seinen S. 993 erwähnten Untersuchungen[1]) bedient sich F. Schreinemakers dieser ζ-Fläche. Da lie Dämpfe der ternären Gemische im allgemeinen eine andere Zu-sammensetzung haben, als die flüssige Phase, so befinden sich oberhalb les Koordinatendreiecks zwei Flächen, von denen die eine der Flüssig-keit, die andere dem Dampfdruck entspricht[2]). Je nachdem bei den gewählten Werten von Druck und Temperatur Flüssigkeit oder Dampf beständig ist, liegt die entsprechende Fläche unter der anderen. Somit wird bei sehr kleinen Drucken, wo alles in den Dampfzustand über-geht, die Dampffläche zu unterst liegen, und die Flüssigkeitsfläche voll-ständig darüber. Umgekehrt liegt bei hohen Drucken die Flüssigkeits-fläche vollständig unter der Dampffläche. Da durch Druckzunahme die Energie vermehrt wird, so liegen das letztgenannte Flächenpaar weit oberhalb des ersten. Beim Übergange aus dem ersten Zustande in den etzten oder bei isothermer Druckvermehrung muss daher die Dampf-fläche schneller als die Flüssigkeitsfläche steigen, diese durchdringen und sich schliesslich über sie erheben.

In umgekehrter Weise wirkt eine Änderung der Temperatur bei konstantem Drucke. Bei niedriger Temperatur wird alles flüssig sein, die Flüssigkeitsfläche liegt also ganz unter der Dampffläche. Bei hoher Temperatur ist dagegen alles verdampft: die Dampffläche liegt unter der Flüssigkeitsfläche. Beim Erwärmen wird also die Flüssigkeitsfläche schneller steigen, als die Dampffläche, diese durchdringen und sich über sie erheben.

Es sind also in beiden Fällen Druck- und Temperaturgebiete vor-handen, wo ein Teil der im Dreieck dargestellten Gemische als Flüssig-keit und ein anderer als Dampf beständig ist.

Hierbei durchdringen sich die beiden zusammengehörenden Flächen

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 257. 1901.

[2]) Der aus der Formel von van der Waals sich ergebende „dritte Zustand" ist experimentell unzugänglich und bedarf daher keiner Berücksichtigung. Die zugehörige ζ-Fläche würde, da die Zustände unbeständiger sind, als alle anderen, ganz oberhalb der beiden reellen Flächen liegen.

gegenseitig, und zwar ist immer die Fläche die untere, welche den beständigeren Zustand darstellt. Ist Fig. 236 ein Vertikalschnitt durch ein solches Flächenpaar und stellt f die Flüssigkeit, d den Dampf dar, so ist im Gebiete ab der Dampf, an beiden Seiten die Flüssigkeit die beständigere Phase. Nun darf man nicht schliessen, dass wenn man die Zusammensetzung von a nach b ändert, die Flüssigkeit plötzlich verschwinden und dem Dampfe Platz machen wird. Vielmehr werden sich an diesen Stellen Gebiete heterogener Zustände entwickeln, welche im Anschlusse an die früheren Betrachtungen (S. 889) sich dadurch kennzeichnen, dass sich Doppeltangenten an die Linie, bezw. Fläche legen lassen. Eine solche Doppeltangente lässt immer die gleichzeitige Anwesenheit mehrer Phasen erkennen, und so entstehen auch hier die beiden Gebiete $a_1 a_2$ und $b_1 b_2$, in welchen Dampf und Flüssigkeit nebeneinander bestehen.

Fig. 236.

In der räumlichen Darstellung, von der Fig. 236 ein Durchschnitt ist, gestalten sich die Verhältnisse folgendermassen. Man legt an die beiden Flächen eine Berührungsebene, welche mit je einem Punkte anliegt und rollt sie an dem Gebilde so ab, dass sie immer den Durchschnitt der beiden Flächen überbrückt. Hierdurch entsteht auf jeder Fläche eine Spurlinie, die entweder in sich zurückläuft, also geschlossen ist, oder beiderseits an den Prismagrenzen endet, und die Gesamtheit der Doppeltangenten bildet eine Regelfläche, von der das Gleiche gilt. Jedem Punkt der Spur auf der Dampffläche entspricht ein bestimmter und einziger Punkt der Spur auf der Flüssigkeitsfläche. Diese Punktpaare sollen entsprechende Punkte genannt werden, und die verbindenden Doppeltangenten Erzeugungslinien. Die Spur auf der Dampffläche heisse die Kondensationskurve, weil dort aus dem Dampfe die ersten Flüssigkeitsanteile kondensiert werden. Die Spur auf der Flüssigkeitsfläche heisse die Verdampfungskurve, weil hier die ersten Dampfspuren auftreten.

Fig. 237 stellt die Projektion eines solchen Falles auf die Grundfläche unter der Voraussetzung dar, dass die Flüssigkeitsfläche in der

Mitte des Gebietes sich unter der Dampffläche befindet. Erstere ist mit L, letztere mit D bezeichnet. Aussen liegt die Kondensationskurve, innen die Verdampfungskurve; zwischen beiden ist noch die Projektion der Durchschnittskurve beider Flächen angegeben. Die radial verlaufenden Geraden stellen Erzeugungslinien dar. Während die Gebiete L und D homogene Zustände darstellen, umfasst der ringförmige Raum zwischen beiden die heterogenen Zustände aus Flüssigkeit und Dampf.

Entsprechend dem Phasengesetz bestehen in dem heterogenen Gebiete noch drei Freiheiten. Wenn man über zwei von ihnen durch Festlegung von Druck und Temperatur verfügt, so bleibt noch eine übrig. Während also bei binären Gemengen für bestimmte Werte von Druck und Temperatur (innerhalb der thatsächlichen Grenzen) nur eine einzige Zusammensetzung (oder eine endliche Zahl solcher) möglich war, so giebt es bei ternären Gemengen eine (einfache) Unendlichkeit verschiedener flüssiger Gemische, die alle bei denselben Werten von Druck und Temperatur mit je einem zugehörigen Dampf im Gleichgewicht sind: es sind dies die durch die Verdampfungskurve gekennzeichneten Gemische.

Fig. 237.

Da aber nur eine einzige Freiheit besteht, so ist auch nur eine einzige auf die Zusammensetzung bezügliche Grösse verfügbar. Diese kann in verschiedener Form gegeben werden: als Molenbruch eines der drei Bestandteile in der Flüssigkeit oder im Dampfe, als Verhältnis zweier Bestandteile in einer der beiden Phasen, oder endlich als Verhältnis je eines Bestandteiles beider Phasen. Natürlich sind hier überall nicht beliebige Werte zwischen 0 und ∞ möglich, sondern nur solche zwischen bestimmten Genzen, die ihrerseits von Druck, Temperatur und der Natur der Stoffe abhängen.

39. **Die Hauptfälle.** Es entsteht nun die Frage nach den Typen der verschiedenen möglichen Formen solcher heterogener Gebiete. Von Schreinemakers sind (a. a. O.) nur einzelne Beispiele angegeben worden; einen Überblick werden wir uns schaffen können, wenn wir die S. 989 1001 betrachteten Mannigfaltigkeiten der Dampfdruckverhältnisse als benutzen.

allgemeinen Grundsatze, dass die Zusammensetzung des

Dampfes von der der Flüssigkeit stets im Sinne eines Ansteigens in der Isothermenfläche verschieden ist, ergiebt sich alsbald die gegenseitige Lage der Verdampfungs- und Kondensationslinie: jeder Punkt der letzteren liegt niedriger als der entsprechende Punkt der ersteren. Nun ergeben sich die Verdampfungslinien, da sie Linien gleichen Druckes auf der Isothermenfläche sind, als Durchschnitte, indem man horizontale Ebenen durch diese Fläche legt. Damit sind die Anhaltspunkte für eine schematische Darstellung der möglichen Fälle gewonnen.

Ein dreifaches Gemenge des Falles I I I, dessen sämtliche Grenzlinien ohne Maximum oder Minimum ansteigen, ergiebt die Form Fig. 238, wo eine Anzahl heterogener Streifen, aus Verdampfungs-, Kondensations- und Erzeugungslinien bestehend, eingetragen sind. Nach dem Vorgange von Schreinemakers sind die Kondensationslinien punktiert, um sie von den Verdampfungslinien zu unterscheiden.

Fig. 238.

Die heterogenen Gebiete stellen sich als Streifen dar, welche die Ecke des Dreiecks, welche dem Stoff niedrigsten Dampfdruckes entspricht, einschliessen und stufenweise von dort ausbreiten, um in der Ecke des höchsten Dampfdruckes zu verschwinden.

Die beiden zugehörigen Linien enden im allgemeinen einzeln an den Dreiecksgrenzen. Nur in dem besonderen Falle, wo der Druck gleich dem Dampfdruck des reinen Bestandteils gewählt wird, dessen Druck zwischen denen der anderen Bestandteile liegt, vereinigen sich beide Kurven im entsprechenden Eckpunkte, da beim reinen Stoffe natürlich Dampf und Rückstand gleich sind. Fig. 238 stellt diese Verhältnisse dar.

40. **Isotherme Destillation.** Man kann[1]) diese Darstellung dazu benutzen, um eine genauere Vorstellung vom Verlaufe einer isothermen Destillation zu gewinnen. Hierzu machen wir folgende Überlegung. In Fig. 239 sei ein zusammengehöriges Paar von Kurven mit 1 bezeichnet; die obere, ausgezogene ist die Verdampfungs-, die untere punktierte die Kondensationskurve; $a a_1$ sei eine Erzeugende. Wird

[1]) Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 413. 1901.

dann der Druck so weit erniedrigt, dass eben Verdampfung eintritt, so wird die Zusammensetzung des Rückstandes geändert, indem der anders zusammengesetzte Dampf entfernt wird. Gemäss den S. 1008 dargelegten Eigenschaften des Diagramms wird die Zusammensetzung des Rückstandes durch einen Punkt dargestellt sein, welcher in der Verlängerung der Erzeugenden liegt, da deren anderes Ende die Zusammensetzung des Dampfes darstellt.

Fig. 239.

Hierdurch gelangt der Rückstand in den (unbegrenzt nahen) Punkt b_1; man legt durch ihn die Verdampfungslinie 2, welcher die punktierte Kondensationslinie 2 entspricht. Nun kann man die Konstruktion wiederholen; das Ergebnis ist eine Kurve $a_1 b_1 c_1 d_1$, welche die aufeinanderfolgenden Zusammensetzungen des Rückstandes während der isothermen Destillation darstellt; sie heisse die Destillationskurve.

Wie sich aus der Konstruktion ergiebt, ist die Erzeugende in ihrem auf der Verdampfungslinie liegenden Endpunkte jedesmal die Tangente der Rückstandskurve für diesen Punkt. Da nun andererseits die Erzeugenden dort, wo die heterogenen Streifen an den Dreieckseiten enden, diesen parallel beginnen müssen (weil dort das ternäre Gemisch nur unendlich wenig vom binären verschieden ist, dessen „Erzeugende" in der Dreieckseite liegt), so lässt sich ein angenähertes Bild von den Rückstandslinien gewinnen, wenn man das Dreieck mit aufeinanderfolgenden heterogenen Bändern angefüllt denkt und den Verlauf der aneinanderschliessenden Erzeugenden ins Auge fasst. In Fig. 240 stellt das linke Dreieck diese Entstehung einer Anzahl Rückstandskurven, das rechte diese Kurven selbst dar.

Schreinemakers zeigt nun, dass jede Rückstandskurve gewissermassen eine unüberschreitbare Linie ist. Dies ist nämlich identisch mit dem Satze, dass die Rückstandskurven eines gegebenen Feldes sich niemals schneiden (oder berühren) können. Denn könnten sie sich schneiden, so hätte das den Schnittpunkt entsprechende Gemisch die Fähigkeit, zwei verschiedene Destillate, den beiden Destillationskurven entsprechend, zu geben, d. h. mit zwei verschiedenen Dämpfen gleichzeitig im Gleichgewicht zu sein, was nicht möglich ist. Der gleiche Beweis gilt für die Berührung zweier solcher Kurven.

Indessen gilt diese Unüberschreitbarkeit doch nur in viel engerem Umfange, als im Falle der S. 991 definierten Linien. Denn sie gilt für die Voraussetzung, dass das Gemenge nur **einmal** destilliert wird und

dass niemals das Destillat wieder in die Retorte gebracht wird. Denn die Zusammensetzung des Destillats wird im allgemeinen nicht durch einen Punkt der Rückstandslinie dargestellt; wird also das Destillat von neuem in die Retorte gebracht, so geht man von einem anderen Punkte des Feldes aus, und die Destillation verläuft auf einer anderen Rückstandslinie. Bei den S. 991 definierten Linien liegen dagegen Rück-

Fig. 240.

stand und Destillat auf derselben Linie, die eben darum eine Gerade sein muss.

Hierbei muss bemerkt werden, dass ausser den Rückstandslinien noch Destillatlinien im Diagramm verzeichnet werden können. Sie stellen die Zusammensetzung der Dämpfe dar, welche von einer durch Destillation in jedem Augenblicke veränderten Flüssigkeit abgegeben werden, und man erhält sie durch eine ganz ähnliche Konstruktion, wie die Rückstandslinien. Nur sind in diesem Falle die auf der Kondensationskurve liegenden Endpunkte der Erzeugenden die Berührungspunkte derselben an der neuen Kurve.

Diese wird im allgemeinen denselben Charakter zeigen, wie die Rückstandskurve, nur wird sie gegen diese etwas verschoben sein. Da die Zusammensetzung sich bei der Destillation im Sinne der steigenden Drucke ändert, so werden die Destillatlinien sich verhältnismässig im oberen Teile der Isothermenfläche zusammendrängen[1]).

41. **Die einfacheren Fälle.** Treten wir hiernach an die Zusammenstellung der vorhandenen Fälle heran, so finden wir folgendes.

---

[1]) Die Destillatlinien stellen die Zusammensetzung der Dämpfe in jedem Augenblicke unter der Voraussetzung dar, dass nur eine unbegrenzt kleine Dampfmenge aus der Flüssigkeit gebildet wird. Will man eine Definition, welche der

Fall I I I, wiederholt von S. 1010. Es sind in Fig. 241 nebeneinander dargestellt a) die Dampfdruckfläche, b) ein Grundriss mit einer Anzahl „heterogener Bänder" aus den Verdampfungs- und Kondensations-

Fig. 241.

linien nebst den Erzeugenden, und c) ein Grundriss mit Rückstandslinien, an denen die Pfeile den Sinn angeben, in welchem sich bei der Destillation die Zusammensetzung des Rückstandes ändert.

Fig. 242.

Fall I I II. Wie bereits erwähnt, giebt es hier drei Unterfälle, welche durch die Lage des Maximums von II bezüglich der beiden anderen Grenzlinien unterschieden sind. In Figg. 242, 243 und 244

der Rückstandslinie genauer entspricht, so denke man sich die gesamte Stoffmenge als Dampf, und daraus durch Druckvermehrung folgeweise unbegrenzt kleine Flüssigkeitsmengen abgeschieden. Dann wird die Zusammensetzung der nachbleibenden Dämpfe durch den Verlauf der Destillatkurve dargestellt. Diese ist in solchem Sinne gleichfalls eine Rückstandskurve; sie bezieht sich aber nicht auf den flüssigen Rückstand, sondern auf den gasförmigen.

sind diese drei Möglichkeiten der Isothermenfläche nebst den „Bändern" und den Rückstandslinien dargestellt.

Hierzu ist folgendes zu bemerken. Von den Rückstandslinien,

Fig. 243.

Fig. 242, verläuft eine, vom Maximum ausgehende, geradlinig[1]) nach der gegenüberliegenden Ecke, entsprechend den S. 991 entwickelten

Fig. 244.

[1]) Schreinemakers zeichnet (Zeitschr. f. phys. Chemie 36, 423, 425, 426) alle derartigen Linien gekrümmt. Ich habe inzwischen in meinen Überlegungen noch keinen Fehler finden können und muss sie daher als Gerade ansehen. Dagegen scheint Schreinemakers nicht bemerkt zu haben, dass die Erzeugenden in der Nähe den Seiten diesen asymptotisch parallel werden müssen, denn es finden sich a. a. O. Fig. 5 (S. 423) Verstösse dagegen, während die anderen Figuren in dieser Beziehung richtig gezeichnet sind.

Schreinemakers hat bei diesen und späteren Arbeiten meine vorausgegangene Untersuchung vom Januar 1900 nicht erwähnt, obwohl er vielfach zu den gleichen Ergebnissen kommt und auch den von mir aufgestellten Begriff der unüberschreitbaren Linie (wenn auch in etwas anderer Bedeutung) benutzt, und obwohl sie ihm seit jener Zeit vorgelegen hat. Die vorliegenden Darlegungen der ζ-Fläche sind unter Benutzung von Schreinemakers Arbeiten durchgeführt worden, gehen aber in einigen Punkten über sie hinaus.

Verhältnissen. Durch diese Gerade wird das Dreieck in zwei kleinere Dreiecke geteilt, und in jeder dieser Abteilungen verlaufen die Rückstandslinien wie in Fig. 241. Dasselbe gilt für die „Bänder“. Immer beginnen die Rückstandslinien an dem Punkte höchsten Dampfdruckes, und verlaufen zum Punkte niedersten Druckes, indem sie sich einerseits der geraden, andererseits der gebrochenen Verbindung dieser beiden Punkte in den Dreieckseiten anschliessen. Ebenso gehen die Bänder im allgemeinen quer zu der Geraden, welche die beiden Punkte höchsten und kleinsten Druckes miteinander verbindet, und eines dieser Bänder, nämlich das dem mittleren Druck an der dritten Ecke entsprechende, läuft dort spitz aus, während alle anderen Bänder breit an den Dreieckseiten enden.

Der zweite Unterfall von I I II wird durch Fig. 243 dargestellt.

Die starke Zusammendrängung der Bänderenden an der linken Dreieckseite rührt daher, dass die kurze Strecke 1 4 den höchsten und den niedrigsten Druck an ihren Enden hat.

Der dritte Unterfall findet die Darstellung Fig. 244.

Hier tritt als neue Erscheinung ein Band auf, welches sich im Punkte 3 zur Breite Null zusammenschnürt. Es ist dies der Streifen, welcher dem Dampfdrucke des binären Maximalgemisches 3 aus 1 und 2 entspricht.

42. **Die Fälle I I III.** Tritt zu den beiden einfachen Grenzlinien noch eine mit einem Minimum, so entstehen ganz ähnliche Verhältnisse, wie im vorigen Falle. Wir haben zunächst Fig. 245, ferner Fig. 246 und schliesslich Fig. 247 S. 1014.

Bemerkenswert sind die eigentümlichen Symmetrieverhältnisse der Grundrisse gegen die drei vorigen Fälle.

43. **Die Fälle I II II und I III III.** Wegen der zwei Maximal- bezw. Minimalpunkte sind fünf durch Destillation nicht trennbare Flüssigkeiten (S. 996) vorhanden, und das Gesamtgebiet zerfällt in vier Dreiecke. Dies ergiebt folgende Gebilde, Figg. 248 und 249.

Erhebliches ist nicht zu bemerken.

Die beiden Figg. 248 und 249 sind sehr vollständig reciprok.

44. **Die Fälle II II II und III III III.** Die Grenzlinien mit je einem Maximum geben Fig. 250.

Hier liegt der S. 997 bereits gekennzeichnete Umstand vor, dass ein konstant siedendes ternäres Gemenge vorhanden ist, dessen Dampfdruck höher ist, als der aller anderen Flüssigkeiten. Daraus ergiebt sich eine Teilung in sechs Dreiecke mit sechs unüberschreitbaren

Linien. Die Bänder der heterogenen Gleichgewichte umschliessen den Maximalpunkt, und zwar zuerst vollständig. Unter den folgenden giebt

Fig. 245.

Fig. 246.

Fig. 247.

[illegible]

rnären Maximalgemisches, aber höher, als die der reinen Flüssig-
iten, sich an den entsprechenden Punkten auf den Dreieckseiten zur

Fig. 248.

Fig. 249.

Fig. 250.

eite Null zusammenschnüren; sie sind zunehmend unvollständiger.
e Rückstandslinien laufen alle vom ternären Maximalgemisch zu den

Ecken, bis auf die drei unüberschreitbaren Linien, welche zu den binären Maximalgemischen laufen.

Ganz ähnlich sieht der Fall III III III aus, Fig. 251.

Fig. 251.

Auch hier ist die Reciprocität mit Fig. 249 vollständig.

45. **Die Fälle II II III und II III III.** Den ersten dieser Fälle stellt Fig. 252 dar:

Hier ist das Bemerkenswerteste die durch den Sattelpunkt geschaffene Gestaltung der heterogenen Bänder. Er ist für die vier an-

Fig. 252.

grenzenden Dreiecksfelder ein mittlerer Punkt; in ihm schnüren sich daher vier Bänder zusammen, die dort parallel laufen[1]). Aus Fig. 252 ergiebt sich ferner, dass von den vier dort zusammentreffenden Rückstandslinien zwei in den Punkt hinein und zwei aus ihm herauslaufen. Die physische Deutung hiervon ist nicht ganz leicht (vergl. S. 999); die

[1]) Vergl. die analytische Ableitung dieses Falles bei Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 280 ff. 1901.

angemessenste Annahme scheint mir zu sein, dass im Sattelpunkt ein in gewissem Sinne labiles Gemisch vorliegt. Hat es genau die Zusammensetzung dieses Punktes, so destilliert es (bei sorgfältiger Einhaltung von Temperatur und Druck) auch unverändert über. Eine Abweichung von der richtigen Zusammensetzung, die nach den Seiten der beiden zulaufenden Rückstandslinien liegt, verbessert sich bei der Destillation auch selbstthätig, indem der Rückstand in den Sattelpunkt rückt und dort verbleibt. Eine Abweichung im Sinne der fortlaufenden Rückstandslinien verbessert sich aber nicht, sondern verschlimmert sich. Während also der Sattelpunkt für Abweichungen der ersten Art stabil ist, wird er für die der zweiten Art labil.

Bei Änderung des Druckes geht das Kreuz in zwei hyperbelähnliche Bänder auseinander, und zwar liegt deren Axe bei Vermehrung des Druckes senkrecht zu der für die Verminderung, wie dies aus den geometrischen Eigenschaften einer Sattelfläche folgt.

Für den Fall II III III gelten wieder fast wörtlich dieselben Be-

Fig. 253.

trachtungen. Seine Symmetrie zu dem vorigen tritt in Fig. 253 deutlich hervor.

46. Der letzte Fall I II III. Bei der Zusammenstellung der drei Grenzkurven verschiedener Typen kann man wieder verschiedene Unterfälle erörtern, die beim Wechsel der gegenseitigen Höhe der Grenzkurven entstehen. Ich habe mich mit der Darstellung eines einzigen Falles begnügt. In Fig. 254 erscheint ein neues Bild in Gestalt der zweifachen Spitze im Sattelpunkte, die von einem geschweiften Bande umgeben ist[1]).

47. Verbindungen zwischen den Bestandteilen. Die beschriebenen Erscheinungen bleiben dieselben, ob zwischen den Bestandteilen des

[1]) Auch diesen Fall hat Schreinemakers analytisch abgeleitet.

ternären Gemisches chemische Verbindungen eintreten oder nicht. Im zweiten Falle werden beide Phasen, die flüssige wie die dampfförmige, neben den Bestandteilen die Verbindungen enthalten, und die Gesamtdrucke in der letzteren haben eine viel verwickeltere Bedeutung. An den allgemeinen Verhältnissen ändert dies nichts, vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit, mit der sich das chemische Gleichgewicht herstellt, gross ist im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit welcher man die zu messenden Drucke ändert.

Ist letzteres nicht der Fall, so verhält sich in Bezug auf den geschwinden Vorgang, hier die Verdampfung, das Gebilde wie eines

Fig. 254.

höherer Ordnung aus so viel Bestandteilen, als langsam reagierende Stoffe nebeneinander bestehen, also im einfachsten Falle aus $n + 1$ Bestandteilen.

Für die flüssige Phase herrscht das Massenwirkungsgesetz, nur mit der Einschränkung, dass als wirksame Menge nicht unmittelbar die (gewöhnliche oder molekulare) Konzentration einzuführen ist, sondern eine Funktion dieser, deren Gestalt im allgemeinen nicht bekannt ist, die aber bei kleiner Konzentration in diese selbst übergeht. Da der Druck bei flüssigen Phasen keinen grossen Einfluss auf diese Funktion hat, so ist es praktisch meist gleichgültig, ob man die Gleichgewichte in Bezug auf den konstanten Atmosphärendruck bestimmt, oder ob man den Dampf als zweite Phase dazunimmt; in beiden Fällen bleiben noch drei Freiheiten übrig.

Wir werden also Gleichgewichtsgleichungen von der Gestalt

$$\frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2}}{b_1^{n_1} b_2^{n_2}} = k \quad \text{und} \quad \frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3}}{b^n} = k$$

haben, je nach der Formel des Vorganges. Die Konstante k ist im allgemeinen eine Funktion der Temperatur.

Für die Gasphase werden ganz übereinstimmende Gleichungen gelten, die wir mit griechischen Buchstaben kennzeichnen:

$$\frac{\alpha_1^{m_1}\alpha_2^{m_2}}{\beta_1^{n_1}\beta_2^{n_2}} = \varkappa \quad \text{und} \quad \frac{\alpha_1^{m_1}\alpha_2^{m_2}\alpha_3^{m_3}}{\beta^n} = \varkappa.$$

Die Beibehaltung der Exponenten m und n drückt die Annahme aus, dass in beiden Phasen dieselben Stoffe, insbesondere von gleicher Molekulargrösse gemeint sein sollen[1]).

Zwischen den Konzentrationen a und α, b und β bestehen nun Beziehungen, die im einfachsten Falle durch das Henrysche Gesetz geregelt sind. Nennt man r und s die entsprechenden Gaslöslichkeiten oder Konzentrationsverhältnisse, so gelten die Formeln

$$\alpha_1 = r_1 a_1,\ \alpha_2 = r_2 a_2,\ \alpha_3 = r_3 a_3;\ \beta_1 = s_1 b_1,\ \beta_2 = s_2 b_2,$$

welche mit den vorigen ergeben

$$\frac{r_1^{m_1} r_2^{m_2}}{s_1^{n_1} s_2^{n_2}} = \frac{\varkappa}{k} \quad \text{und} \quad \frac{r_1^{m_1} r_2^{m_2} r_3^{m_3}}{s^n} = \frac{\varkappa}{k}.$$

Zwischen den Löslichkeiten der Gase und den Gleichgewichtskoëffizienten in den beiden Phasen bestehen also bestimmte Beziehungen, denen zufolge von den Löslichkeiten eines aus n Stoffen bestehenden Gleichgewichts nur n — 1 unabhängig sind; die letzte kann auf Grund der Kenntnis der anderen und der Gleichgewichtskoëffizienten berechnet werden.

Dies ist eine allgemeinere Form des S. 603 erwähnten Satzes. Ohne Beschränkung auf Gleichgewichte dritter Ordnung lässt sich der Satz in der Gestalt

$$\frac{\Sigma r^m}{\Sigma s^n} = \frac{\varkappa}{k}$$

allgemein schreiben, wo Σ ein Produkt darstellt. Auch ist es klar, dass er nicht nur auf den Fall Anwendung findet, dass eine flüssige und eine Gasphase im Gleichgewicht stehen. Vielmehr ist den gemachten Voraussetzungen gemäss der Satz für alle Gleichgewichte zwischen Phasen von veränderlicher Konzentration gültig, wenn nur ein dem Henryschen Gesetz entsprechendes Gesetz über die Proportionalität der Konzentrationen der verschiedenen Stoffe in den beiden betrachteten Phasen gültig ist[2]).

---

[1]) Falls Stoffe in verschiedenen Molekulargrössen vorkommen, sind die Konzentrationen der verschiedenen Formen zu einander durch besondere Gleichungen erster Ordnung geregelt, und diese verschiedenen Gleichgewichtsbeziehungen bestehen nebeneinander. Dadurch werden die oben gegebenen Darlegungen nicht ungültig gemacht, nur würde die Einbeziehung dieser Möglichkeit die Betrachtung verwickelter gestalten, ohne etwas wesentliches hinzuzufügen.

[2]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 137. 1891.

Von dieser letzten Bemerkung wird zunächst bei Gelegenheit der ternären Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen Gebrauch zu machen sein.

48. **Lösungen in gemischten Lösungsmitteln.** Ist ein Stoff in geringer Menge zu zwei anderen gesetzt, so kann man einen osmotischen Druck definieren[1]), wenn man sich diese beiden Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Scheidewand aus der Lösung entfernt denkt. Zur Berechnung dient am besten die Beeinflussung des Dampfdruckes durch den gelösten Stoff. Das gemischte Lösungsmittel enthalte auf ein Mol des Gelösten n_1 Mole des einen und n_2 Mole des anderen Bestandteils, welche zusammen das Volum V einnehmen. Dann ergiebt sich der osmotische Druck π aus der Gleichung

$$\pi V = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p_2'},$$

indem links die osmotische, rechts die äquivalente, durch die Dampfdruckbeeinflussung bedingte Arbeit für die Abscheidung des zu einem Mol des Gelösten gehörigen Lösungsmittels aus einer grossen Menge der Lösung steht. Dabei sind p_1 und p_2 die Dampfdrucke aus dem Lösungsmittelgemisch ohne Zusatz, p_1' und p_2' dieselben nach dem Zusatz. Hierbei ist neben dem zweiten Hauptsatze die Gültigkeit der Gasgesetze für die Dämpfe vorausgesetzt. Nimmt man an, dass für π das Gesetz von van't Hoff gilt, so ist $\pi V = RT$, und es wird

$$n_1 \ln \frac{p_1}{p_1'} + n_2 \ln \frac{p_2}{p_2'} = 1.$$

Bei Prüfung dieser Formel wurde von Roloff[2]) zuerst der Siedepunkt und die Dampfzusammensetzung für das gemischte Lösungsmittel, und dann beides für die Lösung im Beckmannschen Apparate bestimmt. Sind r_1 und r_2 die Zahlen der Mole des Lösungsmittels im Dampf (d. h. im Destillat), so sind die Teildrucke gleich $p_1 = \frac{r_1}{r_1 + r_2} P$ und $p_2 = \frac{r_2}{r_1 + r_2} P$. Die entsprechenden Werte für die Lösung sind $p_1' = \frac{r_1'}{r_1' + r_2'} P'$ und $p_2' = \frac{r_2'}{r_1' + r_2'} P'$. Beide lassen sich nicht unmittelbar vergleichen, da sie sich auf zwei verschiedene Temperaturen, die Siedetemperatur des Lösungsmittels und die der Lösung beziehen. Um die ersten Werte auf die zweite Temperatur zu beziehen, benutzt man die Beziehung $\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P}$, wo dP die Erhöhung des Dampfdruckes be-

[1]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 1. 1893.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 17. 1893.

eutet, welche im reinen Lösungsmittel durch die gleiche Tempera-ırerhöhung erfährt, welche im Siedeapparate beobachtet worden ist. ie Formel ergiebt sich aus der von Clausius $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{vT}$, wenn ıan die zulässige Annahme macht, dass die Mischungswärme der Löıngsmittelbestandteile gegen die Verdampfungswärme verschwindet[1]). orrigiert man die Werte von p_1 und p_1' um die entsprechenden Beäge, so ist für p_1 zu setzen $p_1\left(1 + \frac{dP_1}{P_1}\right)$; ebenso ist p_2 zu korriieren. Dadurch entsteht die Gleichung

$$1 = n_1 \ln \frac{p_1\left(1 + \frac{dP_1}{P_1}\right)}{p_1'} + n_2 \ln \frac{p_2\left(1 + \frac{dP_2}{P_2}\right)}{p_2'}.$$

Nun ergaben die Analysen der Dämpfe, dass durch den Zusatz des elösten Stoffes die Zusammensetzung nicht erheblich geändert wurde; konnte also annähernd $p_1 = p_1'$ und $p_2 = p_2'$ gesetzt werden. Daurch vereinfacht sich die Gleichung zu

$$1 = n_1 \ln\left(1 + \frac{dP_1}{P_1}\right) + n_2 \ln\left(1 + \frac{dP_2}{P_2}\right),$$

nd entwickelt man die Klammerausdrücke und bleibt beim ersten liede stehen, so folgt

$$1 = \frac{n_1 dP_1}{P_1} + \frac{n_2 dP_2}{P_2}.$$

An Stelle der Druckänderungen ist endlich die beobachtete Temeraturerhöhung dT zu setzen. Ist r das Verhältnis $r = \frac{dP}{dT}$ in der ähe der beobachteten Temperatur, so folgt schliesslich

$$1 = \frac{n_1 r_1 dT}{P_1} + \frac{n_2 r_2 dT}{P_2}.$$

Die Formel wurde auf Gemische von Wasser und Essigsäure anewendet; als Zusatz diente Borsäure. Die Molekulargrösse des Essigäuredampfes wurde für die vorhandenen Temperaturen und Drucke ach einer Formel von Gibbs berechnet. Es wurde in drei Versuchen tatt 1 erhalten 0·98, 0·97 und 0·92.

Die oben gemachte Annahme, dass durch den aufgelösten Stoff die eildrucke bei den entsprechenden Siedetemperaturen unverändert bleiben, arf indessen nicht als allgemein gültig angesehen werden. Vielmehr eigte Roloff selbst in weiteren Versuchen mit einem Zusatz von Chlor-

[1]) Nernst, a. a. O. S. 4.

kalium zu einem Gemisch von Wasser und Essigsäure, dass dadurch der Anteil der letzteren verhältnismässig bedeutend vermehrt wird. Es wird mit anderen Worten durch den Zusatz (der in Essigsäure unlöslich ist) die Löslichkeit der Essigsäure in Wasser vermindert.

49. **Mehrere flüssige Phasen.** Die bisher gemachte Voraussetzung, dass die vorkommenden flüssigen Stoffe sämtlich miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind, trifft im Falle der ternären Gemische noch weniger allgemein zu, als im Falle binärer. Vielmehr wird die teilweise Mischbarkeit bei weitem die häufigere Erscheinung sein, und wir haben diesen Verhältnissen daher unsere Aufmerksamkeit eingehend zu widmen.

Wir könnten von dem Falle der vollständigen Mischbarkeit ausgehen, und die Änderungen studieren, welche beim Eintreten teilweiser Mischbarkeit sich vollziehen. Indessen wird es anschaulicher sein, den umgekehrten Weg zu gehen, und zunächst den anderen Grenzfall in Betracht zu ziehen, wo die Mischbarkeit so gering ist, dass sie sich der Null nähert. Vollständig unmischbare Flüssigkeiten anzunehmen wäre nicht angemessen, und liesse sich mit anderen Thatsachen nicht gut in Einklang bringen; wohl aber ist es statthaft, eine beliebig kleine Mischbarkeit als möglich vorauszusetzen.

Der Fall zunächst, dass alle drei Bestandteile miteinander nicht merklich mischbar sind, bringt keine Besonderheit mit sich. Die Eigenschaften der Stoffe bleiben ungeändert, und die mit ihnen im Gleichgewicht befindliche Gasphase enthält ihre Dämpfe bei demselben Drucke, wie wenn die anderen Stoffe nicht zugegen wären. Nur wenn die Dampfdrucke so bedeutend werden, dass für die Dampfphase die Gasgesetze nicht mehr gelten, treten Abweichungen ein, für die eine allgemeine Theorie nicht bekannt ist.

Ausserdem kommt bei sehr hohen Drucken noch die Wirkung der Pressung in Frage (S. 362 und 556), durch welche der Dampfdruck der Stoffe, unabhängig von etwaigen chemischen Wechselwirkungen erhöht wird. Doch tritt auch hier nichts auf, was sich nicht ohne weiteres aus dem ableiten liesse, was bei Gelegenheit der Gleichgewichte erster Ordnung a. a. O. über diesen Gegenstand gesagt worden ist.

Bei messbar vorhandener aber beschränkter gegenseitiger Löslichkeit ergiebt sich folgendes.

Wir gehen im dreiseitigen Diagramm, Fig. 255, von den Stoffen A und B aus, von denen wir annehmen, dass sie ineinander nur wenig löslich seien. Dann werden sie im Gleichgewicht sein A ein wenig B aufgelöst hat, und B ein wenig A. Die be werden durch die beiden Punkte a und b dargestellt

Wird nun der dritte Stoff C hinzugefügt, so können verschiedene 'irkungen eintreten. Ist seine Menge zunächst so gering, dass er sich llständig in den vorhandenen Flüssigkeiten auflöst, so werden die iden Punkte a und b etwas in das Innere des Dreiecks treten. elchen Weg sie dabei nehmen werden, hängt von der Natur der be- iligten Stoffe ab. Doch wird man allgemein sagen können, dass wenn ch der dritte Stoff leicht in A und B löst, sein Zusatz auch die genseitige Löslichkeit von diesen beiden vermehren wird; die Punkte und b werden sich dann nähern, indem sie in das Dreieck hinein- eten. Ist umgekehrt der Stoff C auch in A und B wenig löslich, so ird die entgegengesetzte Wirkung erfolgen, und die beiden Punkte

Fig. 255.

Fig. 256.

hen auseinander. Wir betrachten zunächst diesen Fall, der auch in g. 255 angedeutet ist.

Nach der eben gemachten Voraussetzung wird sich A zu C und zu C ähnlich verhalten. Auch von diesen Seiten gehen Linien, die s Gleichgewicht zweier Flüssigkeiten ternärer Lösungen darstellen, in s Innere des Dreiecks hinein. Diese Linien müssen alsbald zusammen- effen, und die Erscheinung wird durch Fig. 256 dargestellt sein.

Die Bedeutung dieser Zeichnung ergiebt sich aus folgendem. edem Punkte auf der Linie $a\alpha$ entspricht ein Punkt auf der Linie $b\beta$, h. wenn wir zu einem Gemenge von A und B etwas C zusetzen, so ntstehen zwei ternäre Gemische, deren Punkte im Inneren des Dreiecks egen und die miteinander im Gleichgewicht sind. Diese beiden Punkte rauchen nicht in einer Parallelen zu AB zu liegen, wenn auch ihre age im allgemeinen nicht viel davon abweichen wird. Das heisst: urch einen kleinen Zusatz von C wird das Verhältnis der Konzentra- onen von A und B, bei dem sie im Gleichgewicht stehen, sich nicht iel ändern, aber es *braucht nicht* konstant zu sein.

Verbinden wir nun die entsprechenden Punkte durch Gerade, so erhalten wir einen Überblick der ternären Punkte, welche je zwei im Gleichgewicht befindliche Phasen bilden können.

Es entsteht nun die Frage, wie weit diese korrespondierenden Punkte auf der Linie zu finden sind. Auf der ganzen Linie sicher nicht: denn dann müssten auch a′ und b entsprechende Punkte sein, d. h. es müsste ein Gemisch aus A und C, das kein B enthält, mit einem Gemisch aus B und C, das kein A enthält, im Gleichgewicht sein, was offenbar unmöglich ist. Die Gleichgewichte werden also an irgend einem mittleren Punkte α und β enden.

Führen wir dieselben Betrachtungen für die Stoffe A und C durch, so kommen wir zu einer ganz entsprechenden Darstellung. Insbesondere wird dem letzten Punkte α ein letzter Punkt γ auf cc' entsprechen.

Nun ist die Lösung α aber sowohl mit β, wie mit γ im Gleichgewicht; es müssen also alle drei Lösungen miteinander im Gleichgewicht sein. Ausserdem liegen auf $c\gamma$ und $b\beta$ wieder eine Reihe entsprechender Lösungen, die vorwiegend aus C und B bestehen. In der Fig. [illegible] ist dies gleichfalls angedeutet.

Bringt man somit die drei Stoffe in Verhältnissen zusammen, die innerhalb eines der drei Prismen $Aa'a$, $Bb'b$, $Cc'c$ liegen, so lösen sie sich zu einer homogenen Flüssigkeit.

Bringt man sie in Verhältnissen zusammen, die durch eines der [illegible] liegen, so scheidet sich das Gemenge in zwei [illegible] alle drei Stoffe enthält.

[illegible] die Stoffe in einem Verhältnis zusammen, [illegible] so scheidet sich das Gemenge in [illegible] Zusammensetzung, welche durch die [illegible] Von den gewählten Verhältnissen [illegible] Mengenverhältnisse ab, in denen [illegible] ihre Zusammensetzung ist [illegible].

[illegible] dem Phasengesetze. Da die Be[illegible] und Gegenwart der Dampfphase [illegible] sind im ersten Falle, wo nur eine [illegible] Freiheiten bezüglich der Zusammen[illegible] Lösung ist innerhalb ihres Gebietes be[illegible] so ist nur eine Freiheit vorhanden; [illegible] nuss sich auf der [illegible] Linie bewegen. [illegible] Freiheit mehr [illegible]

Ändert man die Temperatur, so werden sich im allgemeinen die Linien aa′, bb′, cc′ gegen einander verschieben. In grosser Entfernung vom kritischen Punkte können die Verschiebungen bei steigender Temperatur in beiderlei Richtung geschehen; in der Nähe der kritischen Temperaturen wird aber die Tendenz vorwiegen, dass die drei Linien sich einander nähern, d. h. dass die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeiten zunimmt.

50. **Zunehmende Löslichkeit.** Wenn die gegenseitige Löslichkeit der Stoffe grösser wird, so werden auch die drei homogenen Eckgebiete grösser, und fliessen endlich zusammen. Da nichts dafür spricht, dass alle drei gleichzeitig zusammenfliessen, so untersuchen wir die Vorgänge, wenn dies mit zweien von ihnen geschieht.

Man erhält zunächst eine Gestalt, wie Fig. 257. Die Bedeutung ist, dass sich die Stoffe A und B in allen Verhältnissen vermischen lassen, während C weder mit A, noch mit B in allen Verhältnissen Lösungen bildet. Infolge dessen ist zwischen A und B kein Trennungspunkt vorhanden, während solche auf den Linien AC und BC zu finden sind. Die Punkte a und c stellen demgemäss die Zusammensetzung dar, welche die beiden Flüssigkeiten zeigen, die sich bei dem Zusammenbringen von reinem A und C ohne B bilden. Die Punkte c′ und b haben dieselbe Bedeutung für das Paar B und C.

Fügt man zu einem beliebigen Gemisch von A und B den Stoff C, so wird dieser zunächst gelöst. Hat seine Menge einen bestimmten Betrag überschritten, so teilt sich die Flüssigkeit in zwei Phasen, deren Zusammensetzung durch entsprechende Punkte der beiden Linien ab und cc′ gegeben ist. Da jedenfalls die Punkte a und c, sowie b und c′ entsprechende sind, so ist die Beziehung der anderen entsprechenden Punkte wie in der Fig. 257 durch die zwischen beiden Kurven verlaufenden Geraden angedeutet.

Die Verhältnisse sind also zusammengefasst derart, dass eine Zusammenstellung der drei Flüssigkeiten, die einem der Gebiete AabB und Ccc′ angehört, eine einheitliche Lösung ergiebt. Die erste ist wesentlich ein Gemisch von A und B mit wenig C, die andere wesentlich C mit wenig A und B. Wird dagegen die Zusammenstellung der drei Stoffe aus dem Gebiete abc′c genommen, so zerfällt sie in zwei ternäre Lösungen, die miteinander im Gleichgewicht sind.

[illegible]dere Fälle. **Kritischer Punkt.** Das in Fig. 257 darge-[illegible]artiger Flüssigkeiten ist keineswegs das einzig mögliche. [illegible]n einem der bekanntesten Fälle: Wasser, Alkohol [illegible]tnisse so, dass zwar Wasser und Äther sich nur

teilweise lösen, dagegen Wasser und Alkohol sowie Alkohol und Äther in allen Verhältnissen. Wir wollen dies Beispiel näher betrachten, da es eine neue und wichtige Erscheinung darbietet.

Wenn in Fig. 258 Wasser mit W, Alkohol mit A und Äther mit E bezeichnet ist, so werden heterogene Grenzen nur zwischen W und E, nicht aber zwischen W und A, oder E und A auftreten. Ferner wissen wir, dass ein heterogenes Äther-Wassergemenge durch Alkohol homogen gemacht werden kann. Hieraus ergiebt sich folgende Darstellung.

Der Punkt a stelle mit Äther gesättigtes Wasser, b mit Wasser gesättigten Äther dar. Setzen wir Alkohol dazu, so nimmt die gegen-

Fig. 257.

Fig. 258.

seitige Löslichkeit zu, und daher muss die Linie der heterogenen Zustände von a ab nach rechts, von b ab nach links geneigt sein. Beide Linien nähern sich beim Aufsteigen, d. h. bei Vermehrung des Alkohols mehr und mehr, und fallen schliesslich in dem Punkte zusammen, wo eine weitere Vermehrung des Alkohols das Gemenge homogen macht. Wir erhalten also eine Darstellung wie akb in Fig. 258.

Das Gebiet akb ist wieder ein heterogenes Gebiet mit zwei flüssigen Phasen. Es ist daher wieder (vergl. S. 1024) von Geraden durchzogen, welche zwei entsprechende Punkte der Grenzlinien miteinander verbinden und so die Paare ternärer Gemische angeben, welche miteinander im Gleichgewicht sind. Während aber im früheren Falle diese Gemische beim Zusatz des dritten Stoffes einander weniger ähnlich wurden, tritt hier das Umgekehrte ein. Die entsprechenden Punkte nähern sich mehr und mehr, indem die verbindenden Geraden kürzer werden, und schliesslich fallen sie in einen Punkt k zusammen, indem die beiden flüssigen Phasen gleiche Zusammensetzung annehmen.

Ein Punkt, in welchem zwei Phasen gleich werden, heisst ein kritischer Punkt. Somit tritt in Fällen wie der vorliegende in *ternären* Gemischen ein kritischer Punkt auf.

Das Erscheinen eines kritischen Punktes ist gleichwertig dem Ver-
st von zwei Freiheiten. Denn bei einem einheitlichen Stoff besteht
 kritischen Punkte keine Freiheit mehr, bei binären Flüssigkeitsge-
ischen eine Freiheit (S. 672). Es rührt dies von der Bedingung des
itischen Punktes her, dass die spezifischen Werte von Volum und
ntropie für die beiden Phasen gleich werden müssen. Also werden
r im ternären kritischen Punkte zwei Freiheiten antreffen, d. h. der
itische Punkt wird durch Temperatur und Druck veränderlich sein.
ll neben den Flüssigkeiten eine Dampfphase bestehen, so wird über
ne Freiheit verfügt, und der kritische Punkt ist weiterhin von der
mperatur abhängig. Im allgemeinen (wenn auch keineswegs immer)
mmt die gegenseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, der
itische Punkt wird also durch Temperaturerhöhung nach der Seite
E rücken und beim binären kritischen Punkte Wasser-Äther ver-
hwinden. Darüber hinaus sind alle Gemische homogen.

Man kann, wie sich aus Fig. 258 ergiebt, durch Alkoholzusatz alle
terogenen Gemenge von Äther und Wasser homogen machen. Denn
le Gemenge, die man durch Zusatz von Alkohol zu irgend welchen
her-Wassergemengen erhält, liegen auf der Geraden, welche den Ge-
engpunkt mit dem Alkoholpunkt A verbindet (S. 987) und diese Ge-
de schneidet notwendig die Grenzlinie akb an irgend einer Stelle.
 aber der Durchschnitt von der Wahl des binären Gemenges ab-
ngig ist, so gelangt man auf solche Weise zwar sicher in das homo-
ne Gebiet, nicht aber notwendig in den kritischen Punkt.

Um diese zu gewinnen, muss man vielmehr folgendermassen verfahren.
an geht von einem heterogenen Gemenge von Äther und Wasser aus
d setzt Alkohol hinzu. Hierdurch wird sich im allgemeinen eine der
iden Schichten vermehren, die andere vermindern. Nun setzt man
ther oder Wasser, je nach Bedarf hinzu, um diejenige Schicht, welche
h vermindert hatte, wieder der anderen annähernd gleich zu machen,
d fügt dann wieder Alkohol zu. Die dabei etwa eingetretene Ungleich-
it der beiden Schichten wird wieder durch Äther oder Wasser aus-
glichen, und so fährt man fort, bis der letzte Tropfen Alkohol die beiden
nähernd gleichviel betragenden Schichten zur Vereinigung bringt.

Die Gesamtfläche des Dreiecks WAE zerfällt demnach nur in zwei
rschiedene Anteile. Während der eine Teil dieser Fläche homogene
sungen der drei Flüssigkeiten darstellt, ist der Teil akb das Gebiet
r heterogenen Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen. In diesem
zteren Gebiete entsprechen sich wie früher zwei Lösungen, die an
n beiden Zweigen der Grenzlinie akb liegen.

Stellt man daher ein Gemenge der drei Stoffe dar, dessen Zusammensetzung innerhalb der Fläche akb liegt, so zerfällt es in zwei Schichten, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte der Verbindungslinie gegeben ist, welche durch den fraglichen Punkt gelegt werden kann.

Auch binäre Gemenge zerfallen, wie S. 666 ff. dargelegt, oft in zwei nicht mischbare Schichten, und es ist wichtig, sich den Unterschied dieses Falles gegen den der ternären Gemenge, die zwei Schichten bilden, festzustellen. Dieser Unterschied liegt darin, dass bei binären Gemengen die Zusammensetzung dieser Schichten eine ganz bestimmte ist, wenn die Temperatur und der Druck (bezw. eine Dampfphase) gegeben ist. Bei ternären Gemengen dieser Art ist dadurch die Zusammensetzung der beiden Schichten nicht bestimmt, diese kann vielmehr innerhalb eines gewissen Umfanges, der durch die beiden Grenzkurven gegeben ist, wechseln. Damit verschiedene Gemenge gleichzusammengesetzte Schichten geben, müssen sie durch Punkte dargestellt sein, die auf einer und derselben Verbindungslinie zweier entsprechender Punkte liegen. Aus solchen Gemengen entstehen immer Schichten von gleicher Zusammensetzung, nur in verschiedenem Mengenverhältnis. Letzteres ergiebt sich aus den Abständen des Punktes, der das Gemenge darstellt, von den Endpunkten der Verbindungsgeraden, die durch den Punkt gelegt werden kann: die Anteile der beiden Phasen verhalten sich wie diese Abstände.

Der Zusammenhang dieser Betrachtung mit dem Phasengesetz liegt auf der Hand und braucht nicht entwickelt zu werden.

Der kritische Punkt, dem wir eben begegneten, ist in einigen Beziehungen von einem binären kritischen Punkte verschieden. Sein wesentlichstes Merkmal ist bereits kurz erwähnt worden: zwei Flüssigkeitsschichten, die dem kritischen Punkte nahe sind, können durch einen kleinen Zusatz des dritten Stoffes bei konstanter Temperatur homogen gemacht werden. Der gleiche Erfolg wird auch durch eine passende Änderung (meist Erhöhung) der Temperatur ohne Zusatz eines Stoffes bewirkt, wobei die Grenzkurve sich zusammenzieht, so dass derartige ternäre kritische Punkte diesen Namen in zweifachem Sinne verdienen.

Der Übergang aus dem heterogenen Zustande in den homogenen durch den Zusatz des Stoffes C in reinem Zustande ist nicht das einzige Verfahren für diesen Zweck. Den gleichen Erfolg erreicht man offenbar auch mit einer Lösung der drei Stoffe, wenn sie nur die Gesamtzusammensetzung des Gebildes derart ändert, dass der darstellende

Punkt in das homogene Gebiet tritt. Dies kann nun, wenn man sich auf kleine Mengen beschränkt, nur durch solche Gemische geschehen, deren Zusammensetzung innerhalb des Dreiecks Cpq, Fig. 259, liegt, welches durch die an den kritischen Punkt gelegte Tangente abgeschnitten wird. Man sieht daraus, dass das Gebiet der „wirksamen" Gemische um so grösser wird, je näher der kritische Punkt an der Seite AB liegt.

52. **Retrograde Löslichkeit.** Die zunehmende Mannigfaltigkeit, welche mit dem Vorhandensein der drei Bestandteile verbunden ist, macht sich auch insofern geltend, als bei den kritischen Punkten ternärer Gemische ähnliche Nebenerscheinungen auftreten, wie wir sie bei den kritischen Punkten zwischen Flüssigkeit und Dampf bei binären kennen gelernt haben (S. 653). Man kann hier Verhältnisse feststellen, welche eine grosse Ähnlichkeit mit denen haben, welche dort unter dem Namen der retrograden Kondensation erörtert worden sind.

Fig. 259.

Seien A und B die Bestandteile, die für sich heterogene Lösungen bilden, und durch den Zusatz des Stoffes C in allen Verhältnissen löslich werden. Die Punkte a und b stellen die Zusammensetzung der binären Gemische dar, welche sich aus A und B bilden. Fügt man etwas C hinzu, so teilt sich dieses zwischen den beiden Lösungen. Erfolgte diese Teilung in gleichem Verhältnisse, so würden die beiden neuen entsprechenden Punkte auf einer Parallelen zu AB liegen. Sie erfolgt aber thatsächlich nach dem Verhältnis der Löslichkeiten von C in A und in B, und daher liegt die Verbindungsgerade ab etwas gedreht gegen AB. Diese Drehung wird um so beträchtlicher, je weiter sich die Punkte entfernen, d. h. je mehr C zugefügt wird, und die letzte dieser Geraden, die Tangente am kritischen Punkte k, ist am stärksten gegen AB abgelenkt.

Daraus folgt, dass im kritischen Punkte keineswegs die Konzen- C die grösste ist, bei welcher noch Heterogenität bestehen ielmehr einen anderen Punkt m, dessen Tangente der welchem diese Eigenschaft zukommt. Zwischen k

und m sind nun Erscheinungen möglich, welche an die retrograde Kondensation erinnern.

Geht man vom kritischen Punkte k aus, so wird durch Vermehrung des gemeinsamen Lösungsmittels C die Flüssigkeit natürlich homogen. Die Zusammensetzung habe sich dabei etwa so geändert, dass sie durch d dargestellt wird. Hält man nun C konstant und ändert das Verhältnis nach der Richtung von AC, z. B. parallel zu AB, so wird, trotzdem man die kritische Konzentration von C überschritten hat, die Lösung in e wieder heterogen, sie bleibt es bis f, und darüber hinaus wird sie erst wieder homogen. Dies ist vergleichbar mit den Verhältnissen, wo bei Steigerung der Temperatur über die kritische hinaus wieder Flüssigkeit auftritt, die bei weiterer Temperaturerhöhung verschwindet.

Es lassen sich noch mannigfaltige Beispiele ähnlicher Art aufstellen, doch genügt es hier, das Prinzip dieser Erscheinungen angedeutet zu haben.

53. **Umwandlung der Regelflächen.** Es entsteht nun die Aufgabe, einen Überblick über die möglichen Fälle zu gewinnen, die sich bei der Entstehung heterogener Gleichgewichte aus drei Bestandteilen ausbilden können. Ein solcher ergiebt sich durch die Vereinigung der beiden bisher betrachteten Fälle.

Fig. 260.

Man kann sich die Form Fig. 257 aus Fig. 258, S. 1026 entstanden denken, indem sich eines der heterogenen Seitenbänder in seiner Mitte von rechts und links zusammenschnürt, wobei nur der der Seite anliegende Rest bestehen bleibt, während die anderen Gebiete homogen werden. Wendet man diese Art der Umbildung auf alle drei Seiten an und lässt die entstandenen Gebilde bestehen, so gewinnt man Fig. 260 als allgemeinsten Fall[1]), aus dem sich die übrigen durch zunehmende Vereinfachung ergeben werden.

Für das Zustandekommen der Fig. 260 müssen die beteiligten Flüssigkeiten folgende Voraussetzungen erfüllen. Sie sind alle ineinander

[1]) Der Fall ist insofern noch nicht der allgemeinste, als nicht auf die Möglichkeit Rücksicht genommen ist, dass zwischen zwei Eckpunkten mehrere heterogene Gebiete entstehen können. Bekannt sind derartige Erscheinungen noch nicht, und es darf daher zur Zeit noch von ihrer Berücksichtigung abgesehen werden, zumal sie nichts wesentlich Neues zu dem Vorhandenen ergeben würden.

nur teilweise löslich. Wird zu zweien von ihnen die dritte gesetzt, so werden sie löslicher und geben schliesslich in eine homogene Lösung über. Eine weitere Vermehrung der dritten Flüssigkeit lässt indessen wieder das Gemisch heterogen werden; es bilden sich zunächst zwei flüssige Phasen aus, und zu diesen gesellt sich bei weiterem Zusatz eine dritte Phase.

54. **Der kritische Doppelpunkt.** Jedesmal, wo zwei Grenzkurven (die zwei flüssigen Phasen entsprechen) im Inneren des Dreiecks zusammentreffen, entsteht ein kritischer Punkt. In dem vorliegenden allgemeinsten Falle sind somit sechs kritische Punkte α, α', β, β', γ, γ' vorhanden, welche paarweise zusammengehören. Denn nach der angenommenen Entstehungsweise haben je zwei gegenüberliegende zweiphasige Gebiete ursprünglich eines gebildet und sind durch einen stetigen Übergang (etwa mittelst Temperaturänderung) auseinander getreten. Die einzelnen Stufen eines solchen Überganges sind in Fig. 261 veranschaulicht. Als Grundlinie ist hier eine Seite des Dreiecks gedacht. Die gegenüberliegende Begrenzung kann die Seite eines Dreiphasendreiecks wie in Fig. 260 sein; sie kann aber auch eine andere Seite des Hauptdreiecks sein, wie Fig. 262 erkennen lässt.

Fig. 261.

Bei dem Übergange der Form b in d tritt nun ein durch c veranschaulichter Zustand ein, in welchem die beiden später auseinandertretenden kritischen Punkte einen einzigen, einen kritischen Doppelpunkt bilden. Dieser unterscheidet sich von einem einfachen kritischen Punkt zunächst dadurch, dass er noch eine Freiheit weniger hat, indem über diese durch die Bedingung verfügt wird, dass zwei kritische Punkte zusammenfallen sollen. Im vorliegenden Falle wird der kritische Doppelpunkt noch eine (sehr geringe) Druck-Temperaturveränderlichkeit aufweisen.

Physisch unterscheidet er sich von einem einfachen kritischen Punkte dadurch, dass die Gebiete, in denen das binäre Gebilde homogen wird, sehr viel beschränkter sind. Während bei letzterem ein grosser Winkelraum für das Homogenwerden freisteht, hat der Doppel-

Fig. 262.

dies graphisch durchzuführen, und die wenigen noch zu machenden Bemerkungen nachzutragen. Zum leichteren Lesen der Diagramme, Fig. 263, sind die homogenen Gebiete weiss gelassen, die zweiphasigen schraffiert und die dreiphasigen schwarz bezeichnet.

Die Fälle a bis k bedürfen nach dem Gesagten keiner Erläuterung; sie enthalten alle ein Mitteldreieck mit drei flüssigen Phasen und daneben binäre wie homogene Gebiete. Der Fall, dass sich nur homogene und ternäre, keine binären Gebiete ausbilden, ist ausgeschlossen.

Der Fall l entsteht aus k durch Verschwinden des ternären Dreiecks. Dies kann nur in solcher Weise stattfinden, dass eine Seite dieses Dreiecks immer kürzer wird, so dass die beiden anderen schliesslich zusammenfallen. Man darf nicht annehmen, dass die alsdann entstehende geschlossene Figur aus zwei verschiedenartigen Hälften besteht, die etwa unter Winkeln an der Naht zusammentreffen; da die Zusammensetzung sich im runden Gebiet wie in der Umgebung stetig ändert und neue Phasen nicht auftreten, so muss auch die Grenzlinie stetig verlaufen.

Da das eingeschlossene Gebiet nach der Entstehung ein binäres ist, so besteht die Grenzlinie aus zwei Teilen, derart dass jeder Punkt des einen Teils einem Punkte des anderen entspricht, der die Zusammensetzung der zweiten flüssigen Phsse angiebt. Diese beiden Teile treffen in zwei kritischen Punkten zusammen, die einander gegenüber liegen.

Die eben dargelegte Entstehungsgeschichte des binären Mittelgebietes giebt auch Antwort auf die Frage, ob nicht solche Mittelgebiete mit drei kritischen Punkten möglich wären. Die Antwort muss natürlich verneinend lauten; auch die geometrische Unmöglichkeit, die korrespondierenden Punkte für diesen Fall anzuordnen, führt zu dem gleichen Ergebnis.

Fig. 263, o und s enthalten endlich binäre Gebiete, welche weder kritische Punkte haben, noch an ternäre grenzen, indem sie von der einen Seite des Dreiecks zur anderen hinübergehen. Besonderheiten sind sonst nicht zu erwähnen.

56. **Die Fläche der chemischen Energie.** Ganz ähnlich, wie im Falle binärer Gemische das Auftreten zweier Phasen durch das Auftreten einer Einbiegung in der entsprechenden ζ-Linie (S. 889) gekennzeichnet war, so treten bei ternären Gemischen in der für den homogenen Fall allseitig nach unten konvexen ζ-Fläche (S. 1004) Falten auf, in denen die Fläche konkav wird. Und wie bei der ζ-Linie die Berührungspunkte einer Doppeltangente die Zusammensetzung der im

Gleichgewicht befindlichen Phasen angaben, so erhält man hier die gesuchten Punkte, indem man an die Falte eine **Ebene** legt. Diese berührt die ζ-Fläche gleichfalls nur in je zwei Punkten; es ist aber eine unbegrenzte Zahl solcher Punkte vorhanden, die man findet, wenn man die Ebene längs der Falte abrollt. Denkt man sich die Ebene mit einem Farbstoff überzogen, so hinterbleibt auf der Fläche eine doppelte Spurlinie, deren Form von der Gestalt der Falte abhängt. Aus bekannten Gründen (S. 883) stellen die von der Ebene überdeckten konkaven Gebiete der Fläche unbeständige Zustände dar, und an ihrer Stelle entstehen zweiphasige Gebilde.

Die Fläche, welche die abrollende Ebene an der ζ-Fläche beschreibt, ist eine abwickelbare oder **Regelfläche**; eine solche ist daher das Kennzeichen der Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen.

Es sei nun zunächst die Falte wie in Fig. 264 gestaltet, und wir rollen die Berührungsebene an ihr ab. Dann kommen die beiden Berührungspunkte sich immer näher und vereinigen sich schliesslich in einen, den **Faltenpunkt** F, von wo ab die Fläche allseitig konvex ist, und die Ebene keine Führung mehr findet.

Fig. 264.

Die Deutung dieser Figur, deren Projektion auf die Grundebene in Fig. 264 unterhalb gegeben ist, ergiebt sich folgendermassen. Während R′ und R″ die beiden binären Flüssigkeiten darstellen, welche sich aus A und B bilden, gehören die innerhalb des Dreiecks belegenen Punkte zu den ternären Gemischen. Wenn man also den Stoff C zu dem heterogenen Gebilde A + B setzt, so werden die beiden Schichten fortbestehen, indem jede von ihnen etwas C aufnimmt. Durch das Abrollen der Ebene entspricht jedem Punkte des Zweiges R′F einer des Zweiges R″F, und jedes derartige Punktpaar stellt zwei nicht miteinander mischbare ternäre Gleichgewichtslösungen dar. Die beiden Punkte jedes Paares

kommen sich immer näher, je weiter die Ebene sich abrollt, d. h. die beiden Lösungen werden sich in der Zusammensetzung und daher in allen ihren Eigenschaften immer ähnlicher. Schliesslich fallen sie im Faltenpunkte F zusammen, d. h. die beiden Lösungen werden identisch.

Dies ist aber das Kennzeichen eines kritischen Punktes (S. 1025). Während bei binären Gemischen also ein kritischer Punkt durch Veränderung der Temperatur erreicht wird, kann bei ternären ein solcher bei konstanter Temperatur durch Zusatz eines dritten Stoffes erzielt werden. Und zwar muss dieser dritte Stoff von solcher Beschaffenheit sein, dass er mit den beiden nur teilweise mischbaren Bestandteilen sich in gewissen Verhältnissen homogen mischen lässt.

Ein Faltenpunkt der ζ-Fläche stellt somit immer einen kritischen Punkt dar.

Falten der geschilderten Art können nicht nur einmal, sondern zweimal und dreimal auftreten. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die drei Flüssigkeiten zwei oder drei Paare geben, welche nur teilweise mischbar sind und durch den Zusatz der dritten Flüssigkeit zur vollständigen Mischung gebracht werden können. Der Fall zweier Falten ist noch einigermassen wahrscheinlich, der letzte ist dagegen nur selten, wenn überhaupt zu erwarten, denn er enthält die Voraussetzung, dass zwei unvollkommen mischbare Flüssigkeiten miteinander mischbar werden, wenn man eine dritte hinzusetzt, welche mit den beiden ersten gleichfalls sich nur unvollkommen mischen lässt. Indessen darf der Fall nicht als unmöglich angesehen werden.

Die zugehörigen Formen der Flächen und der Grundrisse sind in Fig. 265 und 266 zur Anschauung gebracht worden. Sie erfordern keine weiteren Auseinandersetzungen.

57. **Zusammenhängende Falten.** Bisher ist angenommen worden, dass jede Falte für sich in einem entsprechenden Faltenpunkt endet. Dies ist nicht notwendig, vielmehr können zwei oder auch drei Falten sich miteinander vereinigen, bevor sie sich in einem Faltenpunkte ausgeglättet haben. Wir betrachten zunächst den Fall, dass zwei zusammengeflossene Falten vorhanden sind.

Lassen wir zunächst die Doppelberührungsebene sich an einer, z. B. der in AB belegenen Falte abrollen, so wird sie wie gewöhnlich zwei Spurlinien beschreiben. Bevor sich diese aber in einem Faltenpunkte vereinigen, tritt die andere Falte dazu. Nun können zwei Fälle eintreten. Entweder lässt sich das Abrollen weiter fortsetzen und die Spurlinien der ersten Falte gehen stetig in die der zweiten über. Oder die Fläche hat eine solche Gestalt, dass die eine (äussere) Spur-

linie eine Einbiegung nach oben erfahren würde. Eine solche Spurlinie ist geometrisch nicht möglich, denn die Ebene kann in einem solchen Falle nicht weiter rollen. Vielmehr ist die Folge davon, dass in einer bestimmten Lage die Ebene einen dritten Punkt berührt; sie ist dann festgelegt und kann nicht weiter rollen.

In die gleiche feste Lage gelangt die Berührungsebene, wenn man sie auf der anderen Falte abrollt. Man sieht dies ein, wenn man sich

Fig. 265.

Fig. 266.

die Fläche auf einen ebenen Tisch gestellt denkt. Dann kann sie nur auf eine Weise fest aufgestellt werden, und es giebt nur drei bestimmte Punkte, in denen sie von einer Ebene gleichzeitig berührt werden kann. Daraus folgt, dass von den beiden Spurlinien die eine zusammenhängend, die andere unterbrochen verläuft.

Dass beide Spurlinien unterbrochen werden, ist bei der angenommenen Gestalt der Fläche ausgeschlossen.

Wir betrachten zunächst den einfacheren Fall näher, dass die eiden Spurlinien ununterbrochen aus der einen Falte in die andere erlaufen. Die Gestalt der Fläche ist dann durch Fig. 267, bezw. 268 egeben [1]), und der Grundriss zeigt eine Regelfläche, welche sich über ie Mitte des Dreiecks von der einen Seite zur anderen zieht. Die)eutung dieser Fläche ist die folgende.

Von den drei Flüssigkeiten sind zwei, B und C, in allen Verhält- issen mischbar. Dagegen mischt sich A nur teilweise sowohl mit B

Fig. 267.

Fig. 268.

ie mit C. Doch kann durch Zusatz von C zu dem heterogenen Ge- ienge von A und B, oder durch Zusatz von B zu dem heterogenen Ge- ienge AC eine vollständige Vermischung hervorgebracht werden. Setzt ian zu einem beliebigen Gemenge von B und C, das immer homogen t, A hinzu, so tritt früher oder später eine Trennung in zwei Schich- en ein.

[1]) Um die Auffassung der Formen zu erleichtern, ist in Fig. 267 die Fläche on Fig. 268 mit Schattierung gegeben.

Das ganze Dreieck zerfällt daher in drei Teile, die homogenen Lösungen mit vorwiegendem A im Dreieck Aaa', die homogenen Lösungen mit vorwiegendem B und C im Viereck BbcC und die heterogenen Lösungen im Viereck abca'. Kritische Punkte sind nicht vorhanden.

Beim Vergleich der Fig. 268 mit Fig. 265, S. 1036, wird man eine einfache Beziehung zwischen beiden erkennen, denn die erste entsteht aus der anderen, wenn die beiden Regelflächen sich so weit nähern, dass sie zusammenfliessen. Dies ist ein Ausdruck für die Annahme, dass die beiden Falten miteinander sich vereinigen. Umgekehrt kann man Fig. 265 aus Fig. 268 entstehend denken, wenn das Band sich in der Mitte infolge Verflachung der Falte verschmälert und schliesslich zerreist. An den Trennungsstellen entstehen dann die kritischen Punkte oder Faltenpunkte.

Solche gegenseitige Übergänge werden durch die Änderung der Temperatur hervorgebracht. In dem Augenblicke, wo sich das Band in die beiden gesonderten Flächen teilt, ist ein gemeinsamer kritischer Punkt an der Trennungsstelle vorhanden, welcher den beiden Kurven angehört, die von dort ab getrennt verlaufen. Man erreicht bei dieser einen Temperatur den gleichen kritischen Punkt, ob man von AB oder AC ausgeht, während in Fig. 265 zwei verschiedene kritische Punkte gefunden werden. Dies ist der S. 1031 eingehender beschriebene kritische Doppelpunkt.

58. **Drei Schichten.** Neue Erscheinungen treten auf, wenn die ζ-Fläche eine solche Gestalt hat, dass die eine Spurlinie unterbrochen ist. Wie erwähnt, gewinnt dann die Berührungsebene schliesslich eine Lage, in welcher sie drei Berührungspunkte mit der Fläche hat, und somit unbeweglich geworden ist. Die Bedeutung dieser Eigenschaft ist die, dass alsdann drei getrennte Phasen vorhanden sind, deren Zusammensetzung durch die drei Berührungspunkte gegeben ist. Die Flüssigkeit sondert sich mit anderen Worten in drei getrennte Schichten von bestimmter Zusammensetzung, die miteinander im Gleichgewicht sind. Fig. 269 giebt eine Anschauung von der Gestalt der Fläche und lässt die Feldteilung im Grundriss erkennen. Das Dreieck der drei Schichten ist durch $\alpha\beta\gamma$ angegeben und jedes Gemenge aus den drei Bestandteilen, dessen Zusammensetzung in dieses Dreieck fällt, scheidet sich in drei nicht mischbare Schichten. Unabhängig von der Stelle im Dreieck, welche die Gesamtzusammensetzung darstellt, haben die Schichten immer die gleiche Zusammensetzung, und nur ihre relativen Mengen sind verschieden. Letztere ergeben sich, wenn man von dem Punkte, der die Gesamtzusammensetzung darstellt, Normalen auf die Dreiecks-

seiten fällt: jede dieser Normalen misst die Menge der Schicht, deren Zusammensetzung durch die gegenüberliegende Ecke angegeben wird.

In dem Grundrisse Fig. 269 ist noch das Gebiet $\beta k \gamma$ angegeben. Ein solches muss unter der vorausgesetzten Form der ζ-Fläche immer entstehen. Denn berührt eine Ebene die Fläche in drei Punkten, so kann jede Seite des entstehenden Dreiecks als Ausgang für das Abrollen der Ebene benutzt werden. Die beiden Seiten $\alpha\beta$ und $\alpha\gamma$ ergeben Spuren, die bis zum Rande gehen, während für die dritte Seite, den Flüssigkeiten B und C entsprechend, angenommen wurde, dass sie sich in allen Verhältnissen lösen. Die Spuren können also hier nicht zum Rande gehen, und müssen daher in einen Faltenpunkt auslaufen, in welchem ein kritischer Lösungspunkt belegen ist.

Die Fläche der drei flüssigen Phasen ist in der Fig. 269 dreifach schraffiert, während die zweiphasigen Regelflächen durch Verbindungslinien entsprechender Punkte gekennzeichnet sind. Die einphasigen Gebiete der homogenen Lösungen sind weiss gelassen. In gleicher Weise sind alle folgenden Figuren gezeichnet, so dass man den verschiedenen Charakter der Gebiete, in welche das Dreieck zerfällt, unmittelbar erkennen kann. So ergiebt sich, dass irgend welche Gemenge, deren Zusammensetzung in einem der Gebiete $a'c\gamma\alpha$, $a\alpha\beta b$ und $\beta\gamma k$ liegt, in je zwei Schichten zerfallen müssen, deren Zusammensetzung im allgemeinen verschieden ist. Gemenge in den Gebieten $Aa\alpha a'$ und $Bb\beta k\gamma cC$ bilden homogene Lösungen.

Fig. 269.

Von den Gemischen mit zweifacher Teilung unterscheiden sich die
retenden mit dreifacher dadurch, dass ihre Zusammensetzung
tur der Flüssigkeiten und von der Temperatur abhängt,
den Mengenverhältnissen der Bestandteile. In dieser
chen sie ganz den zweiteiligen binären Gemengen.
nittelbar aus der Figur, da die Zusammensetzung

der drei möglichen Schichten nur durch Punkte, nicht durch Linien angegeben wird, also bei bestimmter Temperatur nur je einen Wert hat. Auch folgt es aus dem Phasengesetz, wenn man Dampf als vierte Phase dazu nimmt. Es bleibt dann nur eine Freiheit übrig, welche durch die Temperatur in Anspruch genommen wird.

59. **Drei Falten.** Die eben angestellten Betrachtungen lassen sich unmittelbar auf den Fall erweitern, dass alle drei Flüssigkeitspaare sich nur teilweise mischen und daher an allen drei Seiten der Fläche Randfalten vorhanden sind, die sich in der Mitte vereinigen. Die zugehörige Fig. 270 ergiebt sich aus der vorigen Fig. 269 einfach dadurch, dass die dritte Falte, welche am Mitteldreieck ansetzt, bis zum Rande geht und nicht vorher in einen Faltenpunkt ausläuft.

Die Deutung der Fig. 270 macht nach dem Gesagten keine Schwierigkeit; neues tritt nicht auf.

60. **Mittelfalten.** In den vorangegangenen Betrachtungen sind die Hauptfälle erledigt, welche durch Randfalten entstehen können. Wir betrachten nun die Mittelfalten.

Von solchen giebt es zwei wesentlich verschiedene Arten. Es kann an einer Mittelfalte entweder eine Berührungsebene stetig abgewälzt werden, so dass die ganze Falte von der fortlaufenden Spur umschlossen ist, oder es giebt eine Stelle (bez. mehrere), wo die Berührungsebene einen dritten Punkt berührt und dadurch festgehalten wird. Dann wird durch diese drei Berührungspunkte ein Dreieck bestimmt, von dessen drei Seiten aus die Ebene abgewälzt werden kann. Es entstehen dadurch an den drei Seiten Regelflächen, die gemäss der Annahme, dass es sich um eine Mittelfalte handelt, in einen Faltenpunkt auslaufen, bevor sie den Rand erreichen.

Den ersten Fall stellt Fig. 271 dar. Aus der angenommenen geometrischen Eigenschaft geht hervor, dass es sich in diesem Falle um eine Regelfläche handelt, innerhalb deren das ternäre Gemenge in je zwei Schichten von wechselnder Zusammensetzung zerfällt. Die Falte ist durch zwei Faltenpunkte k und k′ geschlossen, welche kritische Lösungspunkte darstellen. Die entsprechenden physischen Eigenschaften sind folgende:

Die drei Bestandteile A, B und C mischen sich paarweise in allen Verhältnissen. Setzt man aber zu einem Gemenge von zweien innerhalb eines gewissen mittleren Gebietes der [illegible] ensetzung den dritten Stoff hinzu, so beg[illegible] bei einer be[illegible] enge [illegible] bis dahin homogene Lösung [illegible] Schichten [illegible] zu [illegible] Durch

weitere Vermehrung desselben Bestandteils kann man die Flüssigkeit wieder homogen machen.

Das Mengenverhältnis, innerhalb dessen man eine Lösung von zwei Bestandteilen durch den Zusatz des dritten heterogen machen kann,

Fig. 270.

Fig. 271.

wird durch die Tangenten begrenzt, die man im Grundriss an die Spurlinie von jeder der drei Ecken aus legen kann, Fig. 272.

Ein beliebiges heterogenes Gemisch kann durch Zusatz jedes der drei Bestandteile homogen gemacht werden. In einen kritischen Lösungspunkt kann es auf zweierlei Art gebracht werden; es geschieht dies sowohl durch Vermehrung des einen wie des anderen Bestandteils unter passendem Zusatz des dritten.

61. **Die Mittelfalte zweiter Art.** Während man sich eine Mittelfalte der Art, wie sie eben beschrieben worden ist, aus einer Randfalte dadurch hervorgegangen denken kann, dass diese sich am Rande abflacht,

in der Mitte dagegen bestehen bleibt, so lässt sich
nun zu beschreibenden Mittelfalte dadurch denken
mit drei zusammenfliessenden Randfalten (Fig. 270,
glättung dieser Falten am Rande erfährt, während
stehen bleiben. Es ergiebt sich dann die in F
Fläche. Diese enthält ein ebenes Dreieck, welches d
flüssiger Phasen von unveränderlicher Zusammensetz
dessen drei Seiten drei Regelflächen mit je zwei koëxistierenden Phasen und je einem Faltenpunkt oder kritischen Lösungspunkt.

Die entsprechenden Erscheinungen sind, dass die drei Bestandteile A, B und C sich paarweise in allen Verhältnissen vermischen lassen, dass aber der Zusatz des dritten Bestandteils zu einem solchen Paare innerhalb gewisser Verhältnisse des

Fig. 272.

letzteren Schichtenbildung hervorruft. Insofern sti
dem vorigen überein. Er unterscheidet sich von ih
lichkeit des Auftretens dreier Schichten. Und
den Verhältnissen der drei Bestandteile ab, ob zwe
ten entstehen. Durch einseitige Änderung der Zusam
Zusatzes eines der drei Bestandteile kann man in
biete der drei Schichten in das der zwei Schichten
gene Gebiet gelangen.

62. **Die allgemeinste Fläche.** Lässt man schliesslich die bisher betrachteten Mannigfaltigkeiten sämtlich gleichzeitig an einer Fläche auftreten, so erhält man einen allgemeinen Fall, der durch Fig. 274 dargestellt ist. Er enthält drei Seitenfalten mit Faltenpunkten und ausserdem eine Mittelfalte der zweiten Art. Dadurch entsteht ein zusammenhängendes Gebiet der homogenen Zustände, daneben sechs Regelflächen mit je einem kritischen Punkte, welche die Gebilde mit zwei flüssigen Phasen darstellen, und schliesslich ein Dreieck, welches die Gebilde mit drei flüssigen Phasen umfasst.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass man einen Fall finden wird, in dem alle diese Formen gleichzeitig vorhanden sind. Diese allgemeine Fläche hat ihr wesentlichstes Interesse darin, dass aus ihr die früher erörterten Einzelfälle durch Spezialisierung abgeleitet werden können, indem man die vorhandenen Felder durch Zusammenziehung verschwinden oder durch Zusammenfliessen sich mit benachbarten vereinigen lässt. Man erhält dadurch ausser den früher erwähnten noch einige andere; doch ist die Aufstellung einer vollständigen Tabelle so leicht, dass sie dem Leser überlassen werden kann. Es handelt sich ja immer nur um die Zusammenstellung dreier Elemente: der homogenen Gebiete, die von den drei Ecken ausgehen, der Regelflächen für

Fig. 274.

die zweiphasigen und des Dreiecks für die dreiphasigen Gebilde. Die grösste Mannigfaltigkeit ist bei den ersten vorhanden. Regelflächen giebt es drei Arten: vierseitige mit zwei geraden Grenzlinien ohne kritischen Lösungspunkt, Fig. 275a, solche von der Form eines Kreisabschnittes mit einer geraden Grenzlinie und einem kritischen Punkte, Fig. 275b, und endlich durch eine geschlossene Kurve begrenzte, ohne gerade Grenzlinie mit zwei kritischen Punkten, Fig. 275c. Von den dreiphasigen Dreiecken giebt es nur eine Art mit lauter geraden Grenzlinien. Wir gelangen auf die in Fig. 263, S. 1032 dargestellte Mannigfaltigkeit zurück.

Man kann fragen, ob hiermit die ganze mögliche Mannigfaltigkeit der Gleichgewichte zwischen drei flüssigen Bestandteilen erschöpft ist. Die Antwort ist natürlich nein; denn es können z. B. zwischen zwei Kanten des Prismas zwei oder mehr Falten auftreten, während wir nur auf eine Rücksicht genommen hatten. Doch wird durch eine solche Vermehrung der Falten nichts wesentlich neues verursacht; die eben beschriebenen Elemente treten nur in grösserer Zahl zusammen. Da ausserdem noch kein Fall beobachtet worden ist, der das Vorkommen derartiger Mannigfaltigkeiten wahrscheinlich gemacht hätte, so darf von derartigen Betrachtungen abgesehen werden.

Fig. 275.

63. **Dampfdrucke nichthomogener ternärer Gemenge**[1]. Aus den vorangegangenen Darlegungen ergab sich, dass drei verschiedene Arten der Felder im Dreieckschema auftreten, je nachdem eine, zwei oder drei flüssige Phasen vorhanden sind. Entsprechend dem Phasengesetz wird der Dampfdruck in jedem dieser Felder einen besonderen Charakter zeigen.

Neben einer flüssigen Phase beansprucht die Dampfphase die zweite Freiheit. Wird über die dritte durch die Temperatur verfügt, so bleiben für die Zusammensetzung noch zwei Freiheiten übrig, und da zwei Molenbrüche die Zusammensetzung der Flüssigkeit angeben, so folgt, dass jedes homogene ternäre Gemisch seine besonderen Werte für Druck und Zusammensetzung seines Dampfes hat.

[1] Ostwald, Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 25, 433. 1900.

Tragen wir daher über einem homogenen Felde die zugehörigen Dampfdrucke für eine bestimmte Temperatur als Ordinaten auf, so werden diese eine gewölbte Fläche doppelter Krümmung bilden, die sich verhalten wird wie die Dampfdruckflächen homogener Gemische, welche S. 988 u. ff. behandelt worden sind.

Liegen zwei flüssige Phasen vor, so gilt das Gesetz, dass der Dampfdruck längs der Verbindungsgeraden zweier entsprechender Punkte konstant sein muss. Denn alle Gemenge, deren Zusammensetzung irgendwo auf dieser Verbindungsgeraden liegt, zerfallen in zwei Anteile, deren Zusammensetzung von der Lage des Punktes auf der Geraden unabhängig ist; diese bestimmt nur das Mengenverhältnis der Flüssigkeiten. Demgemäss wird auch der Dampfdruck längs dieser Geraden konstant sein, und in der zugehörigen Dampfdruckfläche wird sich eine horizontale Gerade ziehen lassen, welche der Verbindungsgeraden im Grundriss parallel läuft, und deren Höhe gleich diesem konstanten Dampfdrucke ist.

Dies gilt für jedes Punktpaar der Grenzkurven; insgesamt wird also die Dampfdruckfläche über einem zweiphasigen Felde durch eine Regelfläche dargestellt, die durch Gleiten einer beständig horizontal bleibenden Geraden an den beiden Dampfdrucklinien der Grenzkurven entsteht.

Aus dem Phasengesetz folgt noch eine Freiheit bezüglich der Zusammensetzung. Diese macht sich dahin geltend, dass die Zusammensetzung des Dampfes sich nicht algebraisch durch die der beiden flüssigen Phasen darstellen lässt oder m. a. W. an irgend einer Stelle der Verbindungsgeraden liegt, wie dies bei zwei Flüssigkeitsphasen aus zwei Bestandteilen der Fall ist. Vielmehr liegt die Zusammensetzung des Dampfes an irgend einem anderen Punkte. Daher siedet das Gemenge auch nicht bei konstanter Temperatur, weil durch Entfernung des Dampfes nicht nur das Mengenverhältnis der flüssigen Phasen sich ändert, sondern auch ihre Zusammensetzung. Gemäss dem allgemeinen Gesetze, dass durch Fortnahme der Dämpfe jeder veränderliche Dampfdruck sinkt, bez. der Siedepunkt steigt, ändert sich beim Destillieren die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen längs der Grenzkurven im Sinne eines absteigenden Dampfdruckes.

Daraus folgt weiter, dass, wenn innerhalb der Dampfdruckfläche ein maximaler Druck vorkommt, d. h. die Regelfläche einen erhöhten Rücken aufweist, das entsprechende zweiphasige Gemisch seine Zusammensetzung nicht ändern kann [1]).

[1]) Ein Minimum in der Regelfläche des Dampfdruckes ist aus bald anzugebenden Gründen ausgeschlossen (vergl. S. 1047).

Es muss dann die Zusammensetzung des Dampfes auf der Verbindungsgeraden liegen, und das ternäre Gemenge verhält sich bei der Destillation wie eines aus zwei Bestandteilen[1]).

Diese Erscheinung ist ganz vergleichbar dem Auftreten eines Dampfdruckmaximums bei homogenen binären Flüssigkeitsgemischen; solche Gemische verhalten sich bei der Destillation wie einheitliche Stoffe (S. 621). Die oben beschriebenen zweiphasigen ternären Gemische verhalten sich dagegen wie homogene binäre Gemenge.

Im dreiphasigen Gebiet endlich liegt keine Freiheit in Bezug auf die Zusammensetzung mehr vor. Es wird daher von allen drei Flüssigkeiten ein Dampf von konstanter Zusammensetzung und konstantem Drucke entwickelt und die Dampfdruckfläche stellt sich daher oberhalb des Dreiphasendreiecks als eine horizontale Ebene dar.

Bei der Destillation verhält sich ein derartiges Flüssigkeitsgemenge ganz wie ein binäres Gemenge mit zwei flüssigen Phasen. Durch die Entfernung des Dampfes werden nur die Mengen der flüssigen Phasen geändert, ihre Zusammensetzung bleibt aber dieselbe, und daher ändert sich auch der Dampfdruck, bez. Siedepunkt nicht, so lange noch drei Schichten im Rückstande vorhanden sind. Ist endlich eine der drei Schichten verschwunden, so tritt die Zusammensetzung des Rückstandes in eines der Zweiphasenfelder, und sein weiteres Verhalten entspricht dem früher Dargelegten.

64. **Die möglichen heterogenen Dampfdruckflächen.** Um zu einem Überblick der typischen Fälle der Dampfdruckisothermen im Falle heterogener Gebilde zu gelangen, können wir denselben Weg gehen, der uns für die homogenen zum Ziel geführt hat. Wir haben also die vorhandenen Fälle binärer Dampfdrucklinien für die Seiten des Dreiecks anzunehmen, und die hier möglichen Kombinationen auf die S. 1032 ff. entwickelten Fälle möglicher Feldteilung anzuwenden. Nun hatten wir schon für die Kombination der Dampfdrucklinien homogener Lösungen 10 Fälle und 18 Fälle der Feldteilung, so dass eine erschreckend grosse Anzahl von Einzelfällen in Aussicht steht. Indessen brauchen sie nicht alle erörtert zu werden.

Als Dampfdrucklinien für die Seiten des Dreiecks kommen zunächst wieder die drei homogenen Fälle I II III (S. 989) in Betracht. Ferner aber können (und werden meist) zwei flüssige Phasen bereits am Rande

---

[1]) Diesen Fall habe ich in meiner oben (S. 1044) erwähnten Abhandlung zu bemerken und zu erörtern versäumt. Er ist von F. Schreinemakers entwickelt worden.

auftreten, und wir haben uns daher nach den typischen Dampfdrucklinien bei binären heterogenen Gemischen umzusehen. Deren giebt es nur zwei, die wir gemäss Fig. 276 mit IV und V bezeichnen.

Aus fünf Elementen giebt es 35 Kombinationen zu dreien; ebenso viele Fälle der Randbegrenzung liegen also vor. Diese lassen sich aber bei weitem nicht alle mit jeder Feldteilung kombinieren. So können z. B. Formen, deren Grenzen aus den Kurven I, II und III gebildet sind, nur solche Feldteilungen haben, welche keine Heterogenität am Rande aufweisen, nämlich nur die Fälle k und l, Fig. 263, S. 1032. Umgekehrt sind diese Fälle unmöglich, wenn am Rande heterogene Dampfdrucklinien auftreten.

Fig. 276.

Ferner ist im Falle binärer Gemenge gezeigt worden, dass eine heterogene Dampfdrucklinie, die dem homogenen Falle III entspricht, bei der also der konstante Dampfdruck im heterogenen Teil ein Minimum ist, nicht vorkommen kann. Auf gleiche Weise lässt sich zeigen, dass eine ternäre Dampfdruckfläche, welche nach irgend einer Richtung einen derart geformten Durchschnitt ergiebt, nicht möglich ist. Wenn nun auch Grenzlinien vom Typus III nicht notwendig bei heterogenen Gebilden zu einer derartigen unmöglichen Form führen müssen, so werden sie es in den meisten Fällen thun, und wir dürfen daher mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit Fälle als ausgeschlossen ansehen, in denen zwei Grenzen vom Typus III vorkommen. Fälle mit einer Grenze III wollen wir zulassen.

Auf solche Weise bleiben 30 Kombinationen von Grenzkurven übrig. Mit Rücksicht auf die oben erwähnten Einschränkungen erhalten wir folgende Zusammenstellung:

7	Kombinationen homogener Grenzen mit k und l	= 14 Fälle
10	Kombinationen von zwei homogenen und einer heterogenen Grenze mit f, i, m und r	= 40 „
9	Kombinationen von einer homogenen und zwei heterogenen Grenzen mit c, e, h, n, o, q	= 54 „
4	Kombinationen von drei heterogenen Grenzen mit a, b, d, g, p und s	= 24 „
	Insgesamt	132 Fälle

65. **Einige typische Fälle.** Als die häufigsten Formen für die Dampfdruckflächen heterogener Gemenge werden wir die ansehen können, welche sich aus den Grenzlinien vom Typus II oder IV entwickeln, und es sollen daher zunächst alle Dampfdruckflächen dargestellt werden, welche sich bei der Anwendung aller Feldteilungen nach S. 1032 auf diese Form ergeben. Alle diese Flächen lassen sich als aus der Grundform des allseitig nach oben konvexen Gewölbes Fig. 230, S. 997 entstanden auffassen, von der Teile durch (zweiphasige) Regelflächen oder (dreiphasige) Ebenen abgeschnitten sind.

Die nachstehenden Figuren 277—288 erklären sich selbst und beanspruchen nur wenige Bemerkungen. Da sie alle aus Fig. 230 entstanden sind, so enthalten sie die sechs unüberschreitbaren Linien und den inneren Punkt des konstant siedenden Gemenges. Soweit diese Linien sich noch auf den unverändert gebliebenen Teilen des Gewölbes befinden, behalten sie ihren Charakter bei; sind aber die Teile durch die neuen Flächen verändert, so bedürfen sie besonderer Deutung.

Wir erörtern zu diesem Zweck Fig. 277, welches in gewissem Sinne die typische Form ist.

An den drei homogenen Eckfeldern finden sich unüberschreitbare Linien vor, die von der untersten Spitze ausgehen, und in der obersten enden. Dadurch zerfallen diese Eckfelder in je zwei Teile, die bei der Destillation verschiedene Fraktionen ergeben. Und zwar wird als Rückstand in beiden Feldern der reine Stoff abgeschieden; im Destillat müssen daher die anderen Bestandteile gegen diesen vermehrt sein, und dieses gelangt entweder sofort oder nach einigen Wiederholungen der Destillation mit dem übergegangenen Anteil in das angrenzende zweiphasige Feld. Hier tritt die Verschiedenheit der beiden durch die unüberschreitbare Linie gebildeten Teile des homogenen Feldes ein: der rechte Teil giebt ein Destillat mit zwei flüssigen Phasen, das dem rechts angrenzenden zweiphasigen Felde entspricht, und der linke Teil geht in das links angrenzende Feld über.

Den beiden oberen Punkten a und α, bezw. a′ und α des homogenen Feldes entsprechen also hier n i c h t konstant siedende Flüssigkeiten, wie dies bei den vollständig homogenen Gemischen der Fall war, sondern es handelt sich um gewissermassen zufällige oder fremdartige Begrenzungen des Feldes, die durch das Auftreten der zweiten flüssigen Phase hervorgerufen worden sind.

Während drei von den sechs unüberschreitbaren Linien wenigstens teilweise noch in homogenen Gebieten liegen, verlaufen die drei anderen ganz in heterogenen. Doch finden sie auch dort ihre sachgemässe Deutung.

Betrachten wir die binäre Grenzkurve des Dampfdruckes Cca'A, so wissen wir aus früheren Darlegungen (S. 694), dass die konstante Zusammensetzung des Dampfes aus dem heterogenen Gebiet ca' durch einen Punkt innerhalb des mittleren Teils ca' im Grundriss dargestellt wird; es sei dies der Punkt S. Wird nun etwas von dem dritten Stoff B zugefügt, so bewegt sich die Zusammensetzung der flüssigen Phasen die Grenzkurven aα und cγ entlang, während die des gemeinsamen Dampfes sich längs Sx bewegen wird. Dabei wird der Dampfpunkt nicht etwa in die Verbindungslinie der beiden Flüssigkeitspunkte fallen,

Fig. 277. Fig. 278.

sondern wegen des Aufsteigens der Dampfdruckfläche höher hinauf. Jedenfalls wird aber der Punkt S auf der Regelfläche ca'$\alpha\gamma$ eine Linie zurücklegen, welche für beliebige Flüssigkeitspaare (bis zu einer gewissen oberen Grenze) die Zusammensetzung des zugehörigen Dampfes ausdrückt. Setzt man daher zwei flüssige Phasen in solchem Verhältnis zusammen, dass die Gesamtzusammensetzung einem Punkte der Linie φx entspricht, so wird dies Gemenge wie eine binäre Lösung destillieren, indem die Zusammensetzung sowohl des Dampfes, wie auch des (gesamten) Rückstandes auf der Linie Sx verbleibt.

Fig. 279.

Fig. 280.

Fig. 281.

Fig. 282.

Fig. 283.

Fig. 284.

Fig. 285.

Fig. 286.

Es wurde eben angedeutet, dass nicht alle Flüssigkeitspaare des Regelfeldes $a'c\gamma\alpha$ zweiphasige Destillate geben. Von dem Paare $\gamma\alpha$ kann man mit Sicherheit sagen, dass es ein dreiphasiges geben muss. Denn die Zusammensetzung seines Dampfes ist dieselbe, wie die der Paare $\gamma\beta$ und $\alpha\beta$, und da von allen drei Seiten die Dampfdruckfläche gegen das mittlere Dreiphasendreieck ansteigt, so liegt für alle drei Paare die Zusammensetzung des Dampfes nach dem Inneren des Dreiecks zu. Da ferner jede der Flüssigkeiten α, β und γ den gleichen Dampf aussendet, so ergeben alle auf dem Umfange des Dreiecks $\alpha\beta\gamma$ liegenden Flüssigkeitsgemenge den gleichen Dampf, dessen Zusammensetzung durch x angegeben sei.

Das Verhalten der zweiphasigen Gemenge im Gebiete $a'c\gamma\alpha$ wird also folgendes sein. Liegt die Gesamtzusammensetzung auf der Linie Sx in der Nähe von S, so wird die Zusammensetzung des Destillats gleichfalls auf Sx, nur näher nach x liegen. Ist die Gesamtzusammensetzung der Flüssigkeit mehr und mehr nach x hin belegen, so rückt der Dampfpunkt schneller vorwärts und tritt bei einem bestimmten Werte in das dreiphasige Feld über, während die Flüssigkeit sich noch im zweiphasigen befindet. Ist endlich der Flüssigkeitspunkt am oberen Rande des letzteren, so ist der Dampfpunkt in x.

Ist die Flüssigkeit insgesamt anders zusammengesetzt, so dass ihr Punkt nicht in die Linie Sx fällt, sondern an eine andere Stelle des Regelfeldes, so wird dennoch die Zusammensetzung des Dampfes durch einen Punkt in Sx dargestellt. Die Folge davon ist, dass während der Destillation eine der beiden flüssigen Phasen verschwindet, so dass der Rückstand in eines der homogenen Felder tritt. Und zwar gelangt er in das A-Feld, wenn sich die ursprüngliche Zusammensetzung rechts von Sx befand, und in das C-Feld, wenn sie sich links von Sx befand.

Wie man sieht, bleiben die wesentlichsten Eigentümlichkeiten der unüberschreitbaren Linien erhalten, indem jedes Gemenge, welches einem Punkte einer solchen Linie entspricht, auch beim wiederholten Destillieren auf dieser Linie bleibt. Nur zerfallen hier die Gemenge in mehrere Phasen, was aber, wie wir gesehen haben, ihr Gesamtverhalten nicht stört.

66. **Das Dreiphasenfeld.** Das Verhalten der Gemenge im dreiphasigen Felde ist noch einfacher, denn der Dampf hat immer die Zusammensetzung x. Daraus geht folgendes hervor. Nimmt man die drei flüssigen Phasen α, β, γ in solchen Mengen, dass die Gesamtzusammensetzung x ist, so bleibt beim Destillieren der Punkt in Ruhe und im Destillat erscheinen (wenn es bei der Siedetemperatur verflüssigt wird)

die drei Schichten in gleicher Zusammensetzung α, β, γ und in gleichem Mengenverhältnis. Liegt die Gesamtzusammensetzung der Flüssigkeiten auf einer der Linien Rx, Sx, Tx, so legt der Rückstand die entsprechende Linie zurück; das in der Nähe von x belegene Gemenge ist aus drei Schichten gebildet und geht durch Verlust des Dampfes x die Linie entlang nach dem Rande zu. Sei xS die Linie, auf der das Gemenge liegt, so vermindert sich bei der Destillation die Phase β schneller, als α und γ, und verschwindet endlich; dann tritt der Rückstand in das zweiphasige Feld, und geht schliesslich nach S, wobei stets zwei flüssige Phasen nachbleiben.

Das Destillat ist anfangs dreiphasig und nach x zusammengesetzt. Doch vermehren sich die beiden Phasen α und γ schneller als β, und schliesslich bildet der Dampf beim Verflüssigen nur zwei Phasen, deren Zusammensetzung nicht mehr konstant ist, sondern sich längs αa' und γc ändert.

Wählt man dagegen die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf einer der Linien xA, xB, xC, so tritt folgendes Verhalten ein. Die Zusammensetzung liege auf xA in der Nähe von x. Dann wird wieder das Destillat nach x zusammengesetzt sein, und der Rückstand schreitet nach α. In diesem Augenblicke verschwinden die beiden Phasen β und γ im Rückstande gleichzeitig, und die Zusammensetzung des Dampfes verlässt den Punkt x. Beim weiteren Destillieren vermindern sich die beiden Phasen β und γ im Destillat, und an einer bestimmten Stelle der Linie αA hat das Destillat die Zusammensetzung α und wird einphasig. Weiterhin geht die Destillation beiderseits homogen zu Ende.

Ist endlich die Zusammensetzung der Flüssigkeit durch irgend einen anderen Punkt des Feldes $\alpha\beta\gamma$ dargestellt, so erfolgt die Destillation als Resultierende der beiden angrenzenden unüberschreitbaren Linien. Liegt der Punkt beispielsweise innerhalb αtx, so hat das Destillat die Zusammensetzung x und der Rückstand überschreitet zwischen α und t das ternäre Feld, indem die Phase γ verschwindet. Von dort ab liefert der Dampf noch einige Zeit die drei Phasen α, β und γ, aber in stets wechselndem Verhältnis. Aus dem Destillat verschwindet dann die Phase γ, und es entstehen wechselnde zweiphasige Gemenge längs den Linien αa und βb'. Hierbei hängt es von der ursprünglichen Lage des Punktes ab, ob die Grenze αa überschritten [illegible], so dass der Rückstand und später auch das Destillat einphasig [illegible] r ob zwei Phasen bis zuletzt bestehen, oder ob endlich der [illegible]asig wird, während der Rückstand zweiphasig bleibt. [illegible] die eben beschriebenen Resultate übersichtlich,

wenn man die Feldteilung Fig. 277 auf die Darstellungen Fig. 250 S. 1015 eingetragen denkt, und während des Durchlaufens einer bestimmten Rückstandslinie, bezw. bei der Betrachtung eines bestimmten „Bandes“ auf die Bedeutung der entsprechenden Felder achtet.

Es verdient vielleicht noch erwähnt zu werden, dass man durch wiederholtes Destillieren, wenn man die in den Destillaten entstandenen Schichten getrennt behandelt, jedes Gemenge in die drei Bestandteile A, B, C sondern kann. Dies entspricht der Thatsache, dass man auch jedes binäre Flüssigkeitsgemenge bei Trennung der Schichten in seine Bestandteile fraktionieren kann.

67. **Die anderen Fälle.** Wenn die bisher angenommenen binären Grenzlinien der Dampfdruckfläche vom Typus II, bezw. IV teilweise oder ganz durch solche vom Typus I bezw. III ersetzt werden, so entstehen Gebilde, die in einigen Punkten von den bisher betrachteten verschieden sind. Die besonderen Eigentümlichkeiten, welche hier erscheinen, sollen zunächst an der Hand der Fig. 287 erörtert werden, welche den Fall VI V V darstellt. Auch hier wird die allgemeine Feldteilung der Fig. 277 angewendet.

Über die drei homogenen Eckflächen ist nur zu sagen, dass nur eine von ihnen eine unüberschreitbare Linie enthält, nämlich die, welche der Grenzlinie vom Typus II gegenüberliegt; in Fig. 287 ist es die Eckfläche A.

Dagegen treten neue Verhältnisse bei den Regelflächen auf. Die beiden Flächen $a\alpha\beta b'$ und $\alpha a' c \gamma$ sind zwar den früheren insofern ähnlich, als sie gleichfalls nach dem Inneren zu ansteigen; sie unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass sie seitlich von einer an- und einer absteigenden homogenen Fläche begrenzt sind. Dadurch verhalten sich die entsprechenden Gemenge ähnlich den binären vom Typus III (S. 694), in dem die Zusammensetzung der Dämpfe nicht innerhalb der Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen liegt, sondern ausserhalb, und zwar nach der Seite der ansteigenden Fläche. In unserem Falle sendet z. B. jedes Gemenge innerhalb $a\alpha\beta b'$ Dämpfe aus, die rechts von $b'\beta$ (eventuell auch oberhalb bis zur Linie AR) liegen. Das Destillat wird also jedenfalls nicht die Phasen von $a\alpha$ enthalten, sondern entweder homogen in $Bb\beta b'$ sein oder zweiphasig in $\beta b R$[1]).

Während so das Destillat nach rechts geht, geht der Rückstand

---

[1]) Ob es dreiphasig in $\alpha\beta\gamma$ sein kann, möchte ich nicht entscheiden. Mir scheint es nicht wahrscheinlich zu sein, da dann die Phase α auftreten müsste, doch empfinde ich diesen Grund nicht als ganz überzeugend.

ach links und gelangt bald, indem die flüssige Phase von b′β ver-
hwindet, in das homogene Feld A.

Auch die Regelfläche bc′γβ zeigt einige neue Eigenschaften. Da
e nach innen abfällt, so hat der Dampf eine mehr zum Rande bc′
gende Zusammensetzung, die auf der unüberschreitbaren Linie AR
finden ist, und der Rückstand bewegt sich nach innen zu. Er muss
her schliesslich über den Rand βγ in das Dreieck αβγ gelangen,
h. während der Destillation tritt in einem gewissen Stadium zu den

Fig. 287.

Fig. 288.

ei vorhandenen die dritte Phase α auf. Beim weiteren Destillieren
rschwindet dann eine der ursprünglichen Phasen, und zwar γ, wenn
e ursprüngliche Zusammensetzung rechts von R lag, und der Rück-
and geht in das Regelfeld ab′βα über.

Damit ist auch bereits eine wesentliche Verschiedenheit in dem
rhalten des dreiphasigen Flüssigkeitsgemisches gekennzeichnet. Wäh-
nd man im vorigen Falle ein solches von passender Zusammen-
zung x (S. 1053) zu Ende destillieren konnte, ohne dass sich der
uck (bezw. die Temperatur) ändert, so giebt es hier kein derartiges

Gemenge. Denn die Zusammensetzung der Dämpfe aus dem Gebiete $\alpha\beta\gamma$ liegt ausserhalb desselben im Regelfelde $bc'\gamma\beta$ auf der Linie AB und deshalb muss die Destillation den Rückstand notwendig aus dem mittleren Felde herausführen, indem je nach der Lage des Anfangspunktes die Phase γ oder β zuerst verschwindet; später verschwindet auch die andere, nachdem sie ihre Zusammensetzung entlang αa oder $\alpha a'$ geändert hatte.

Man wird auch hier die grosse Ähnlichkeit dieses Falles mit dem homogenen Falle Fig. 242, S. 1011 und Fig. 244, S. 1012 nicht verkennen. Alle die geschilderten Eigenschaften rühren daher, dass nur eine unüberschreitbare Linie und kein inneres Dampfdruckmaximum vorhanden ist.

[illegible]. **Die Fälle IV IV IV und IV IV V.** Die beiden noch übrigen Fälle lassen sich an der Hand des oben Dargelegten ohne Schwierigkeit verstehen. Der Fall IV IV IV ist dadurch gekennzeichnet, dass er keine unüberschreitbare Linie hat. Daher liegt sowohl bei den zweiphasigen Flüssigkeitsgemengen wie bei dem dreiphasigen die Zusammensetzung ganz ausserhalb des betreffenden Flüssigkeitsfeldes. Bei der Destillation kann daher der Rückstand sowohl aus dem homogenen Zustand in den zwei- und dreiphasigen übergehen, wie auch umgekehrt. Insbesondere können die Rückstandslinien so verlaufen, dass diese Übergänge einmal vorwärts, und hernach wieder rückwärts stattfinden, so dass man [illegible] 1, 2, 3, 2, 1 Phase im Rückstande hat. Gegen [illegible] der Destillation wird [illegible] Gemenge homogen.

Im Falle IV IV V Fig. [illegible] [illegible] Bestimmung des Verlaufes [illegible] Die [illegible] Übertragung des Schemas aus Fig. [illegible] S. [illegible] ist nicht angängig, weil sie [illegible] wurde, was nicht [illegible]

Nachlese. [illegible] solche Fälle zu unter[illegible] [illegible] Vorgänge entstehen [illegible] als den S. 1046 er[illegible] zweiphasigen Regelfläche durch [illegible] immer horizontal sind, so [illegible] durch ein Maximum [illegible] erhält. Die Eigenschaften dieses [illegible] Er wird im allgemeinen nur auf[illegible] Mittelfeld fehlt und durch ein zweiphasiges [illegible] Fällen l, m, n, p, s der Fig. 263, S. [illegible] [illegible] das Zweiphasenfeld

weit in das Dreieck hinein erstreckt. Bei p und q ist er unwahrscheinlich, wenn auch nicht ausgeschlossen. Eine notwendige Bedingung (bei der hier stets eingehaltenen Voraussetzung, dass die Grenzkurven bestimmend für den Charakter der Fläche sind) für das Auftreten dieses Falles ist, dass wenigstens eine Grenzkurve vom Typus V vorhanden ist.

---

70. **Löslichkeitsverminderung.** Neue und wichtige Verhältnisse treten wieder ein, wenn man die Stoffe so wählt, dass ihre Löslichkeitsverhältnisse sich an beiden Grenzen befinden. Dann treten statt einer oder dreier flüssiger Phasen zwei flüssige Phasen auf, und man kann ausserdem zwei Fälle unterscheiden. Nennen wir die beiden Flüssigkeiten, die sich nur wenig ineinander lösen, A und B, so kann der dritte Stoff C entweder in einem der beiden ersten Stoffe allein, oder in beiden löslich sein. Dadurch entstehen zwei wesentlich verschiedene Fälle, die beide experimentell untersucht worden sind. Wir betrachten zunächst den ersten Fall.

Die wenig ineinander löslichen Flüssigkeiten A und B werden sich im Gleichgewicht befinden, wenn A sich in B und B sich in A zu einer gewissen, geringen Konzentration gelöst haben. Dieselbe Konzentration wird erreicht werden, wenn A und B nicht unmittelbar miteinander in Berührung gebracht worden sind, sondern nur mittelst ihrer Dämpfe verkehren. Es sind daher die Konzentrationen, in welchen die beiden Stoffe sich im anderen lösen, bestimmt durch die Absorptionskoëffizienten der Dämpfe des einen Stoffes in dem anderen als dem flüssigen Lösungsmittel.

Nun werde der Stoff C hinzugefügt, welcher sich praktisch nur in A, nicht in B lösen soll. Thatsächlich wird er sich auch in B lösen; wir machen aber die Voraussetzung, dass der Betrag dieser Löslichkeit so gering ist, dass er vernachlässigt werden kann.

Durch die Auflösung von C in A wird der Dampfdruck von A entsprechend dem Molenbruch $A/(A+C)$ vermindert, und nach dem Henryschen Gesetze muss dadurch auch die Konzentration von A in B in gleichem Verhältnisse zurückgehen. Durch Zufügung des dritten Stoffes C, der nur in A löslich ist, wird die Löslichkeit von A in B in demselben Masse vermindert, wie der Dampfdruck von A durch Auflösen von C vermindert wird. Diese Löslichkeitsverminderung folgt somit ganz denselben Gesetzen, wie die Dampfdruckverminderung von A, und kann demnach zur Bestimmung des Molekulargewichts sowohl von A, wie von C benutzt werden.

Diese Überlegungen sind zuerst von Nernst[1]) mitgeteilt worden.

71. **Experimentelle Prüfungen.** Die erfahrungsmässigen Belege für diese Betrachtung und ein aus ihr sich ergebendes Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung wurden von Nernst gleichzeitig mit der Theorie in der erwähnten Abhandlung mitgeteilt. Sie haben noch vorläufigen Charakter, genügen aber, um die Richtigkeit der theoretischen Ableitung ausser Zweifel zu setzen.

Eine erste Versuchsreihe wurde mit Valeriansäure ausgeführt, welche sich in Wasser zu etwa 5 % löst. Die Konzentration der wässerigen Lösung lässt sich leicht durch acidimetrische Titrierung ermitteln. Auf die jedesmal herausgenommenen 2 ccm der wässerigen Lösung wurden zur Neutralisation 10·48 ccm $^1/_{10}$-Normalalkali verbraucht. Als zu dem Gemisch andere Stoffe zugefügt wurden, die sich vorwiegend in der Säure und nicht in Wasser lösen, wurden stets geringere Konzentrationen erhalten, welche die erwarteten Beziehungen aufwiesen. Die nachstehende Tabelle lässt diese Ergebnisse übersehen. Sie enthält unter N den Namen des Stoffes, unter M dessen Molekulargewicht, unter x die Menge desselben in g, welche auf die konstante Menge 4·64 g Valeriansäure und 10 g Wasser verwendet wurden, unter L die ccm Zehntelalkali, die zur Titration von 2 ccm der wässerigen Lösung gebraucht wurden. Die fünfte Spalte enthält die „Verminderungskonstante“ K, deren Berechnung alsbald angegeben werden soll, und die letzte unter M ber. die aus dem Mittelwert der Verminderungskonstanten berechneten Molekulargewichte der gelösten Stoffe. Beim Vergleich der Zahlen der vorigen Spalte untereinander, oder der Werte der letzten Spalte mit denen der zweiten ergiebt sich, wieweit die Theorie mit dem Versuche stimmt.

N	M	x	L	K	M ber.
Benzol	78	0·182	9·90	25·2	75
„	78	0·413	9·39	20·9	89
Chloroform	119·5	0·150	10·17	24·2	118
Menthol	156	0·246	10·11	23·6	161
Kampher	152	0·160	10·18	27·9	132
„	152	0·970	8·81	29·7	123
Xylol	106	0·376	9·76	20·9	122
Stearinsäure	284	0·165	10·34	23·4	291

Die Verminderungskonstante ergiebt sich aus folgenden Überlegungen. Das Verhältnis der Konzentrationen der wässerigen Valeriansäurelösung vor und nach dem Zusatze, $L_0 : L$, ist nach der Theorie

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 16. 1890.

gleich dem Molenbruch des Lösungsmittels in der Valeriansäure, $(A + C)/A$. Daher ist $(L_0 - L)/L = C/A$, gleich dem Verhältnis der Mole des Zusatzes zu denen des Lösungsmittels. Nun ist $C = x/M$ und $A = 4{\cdot}13/102$. Der letztere Ausdruck ergiebt sich daraus, dass von den zu jedem Versuch verwendeten 4·64 g Valeriansäure 0·51 g an das Wasser abgegeben wurden [1]; 102 ist das Molekulargewicht der Valeriansäure. Setzt man diese Werte ein, so folgt $(L_0 - L)/L = 24{\cdot}5\,x/M$. Hieraus folgt die Erniedrigungskonstante theoretisch zu 24·5; ihre Werte, die aus den einzelnen Versuchen nach $K = \frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{M}{x}$ berechnet worden sind, befinden sich in der fünften Spalte.

Benutzt man den Mittelwert dieser Zahlen, 24, so folgt für die Berechnung der Molekulargewichte die Formel $M = 24\frac{xL}{L_0 - L}$, nach welcher die Zahlen M ber. der letzten Spalte erhalten worden sind. Die Übereinstimmung ist mässig, doch gewährt die Übereinstimmung der theoretischen Konstanten mit der empirischen eine hinreichende Gewähr für die allgemeine Richtigkeit der Formel.

Ähnliche Versuche mit Äther und Wasser, wobei als Mass des gelösten Äthers die Dichte der Lösung diente, ergaben ganz ähnliche Resultate.

Umgekehrt können derartige Versuche auch zur Bestimmung des Molekulargewichts des Lösungsmittels benutzt werden. Doch ist zu beachten, dass man nicht das des reinen, sondern des in der zweiten Flüssigkeit gelösten Lösungsmittels erhält. In dem hier untersuchten Falle kann man also durch Auflösen bekannter Stoffe in der Valeriansäure, bezw. im Äther die Molekulargewichte der Valeriansäure oder des Äthers in wässeriger Lösung finden, und nicht etwa das der reinen Stoffe. Der Grund ist derselbe, aus welchem man durch Messungen der Dampfdruckverminderung bei bekanntem gelösten Stoff das Molekulargewicht des dampfförmigen, nicht des flüssigen Lösungsmittels erhält und ergiebt sich, wenn man die Ableitung unter diesem Gesichtspunkte prüft, aus den vorausgesetzten Gleichgewichtsbeziehungen.

Im Interesse einer praktischen Verwertung der eben erörterten Gesetzmässigkeit zu Molekulargewichtsbestimmungen hat zunächst F. Küster [2]) als gegenseitig schwerlösliche Flüssigkeiten Phenol und Kochsalzlösung

---

[1]) Richtiger Weise ist nicht 0·51 abzuziehen, sondern 0·51 L/L_0, da dies der rag der in das Wasser übergehenden Säure ist.

· 27, 324. 1894.

benutzt. Die in die letztere Flüssigkeit übergegangene Menge des Phenols wurde durch Titration bestimmt, indem dieses durch ein angesäuertes Gemenge von Natriumbromid und -bromat in Tribromid übergeführt, und das unverbrauchte Brom durch Jodkalium und Thiosulfat gemessen wurde.

Zunächst ergab sich, dass bei grösseren Konzentrationen die Verminderungskonstante nicht konstant blieb. Wohl aber wurde Konstanz erzielt, als dem Ausdrucke noch der Faktor V/V_1 zugefügt wurde, wo V_1 das ursprüngliche Volum des Phenols und V das des Phenols nach Aufnahme des Lösungsmittels bedeutet. Eine theoretische Deutung für diesen Zusatz ist nicht gegeben worden.

Mit Hilfe dieses empirischen Ausdruckes wurde das Molekulargewicht des Benzols beispielsweise zu [illegible], 76·5, 74·7, 76·6, 79·1, 75·2, [illegible], [illegible] statt 78 gefunden. Doch traten gelegentlich auch Abweichungen ein, die viel grösser waren, und für welche sich keine Erklärung finden liess.

In anderer Weise versuchte S. Tolloczko[1] dasselbe Prinzip für Molekulargewichtsbestimmungen anzuwenden, indem er die Löslichkeitsänderung durch die Änderung des Wasservolums bestimmte. Sein Apparat bestand in einem Kölbchen mit langem, eingeteiltem Halse, dessen Temperatur durch ein grosses Wasserbad konstant erhalten wurde. Es wurde mit Wasser und darüber mit Äther so gefüllt, dass nach eingetretenem Gleichgewicht, das durch Schütteln im Bade unter Mitwirkung einer im Kölbchen befindlichen Quecksilbermenge erreicht wurde, die Trennungsfläche zwischen Äther und Wasser im eingeteilten Teile des Halses erschien. Dann wurde der zu untersuchende Stoff dem Äther zugefügt und [illegible] geschüttelt. Dadurch trat aus der wässerigen Lösung ein Teil des Äthers in den oberen Anteil über, und die Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten wanderte nach unten. [illegible] bei den verschiedenen Versuchen stets dieselben Mengen Äther und Wasser [illegible], so ist die Verschiebung der zugefügten Molenmenge [illegible] proportional, und hat man die Konstante für ein [illegible] bestimmt, so [illegible] aus der beobachteten Verschiebung [illegible] Gewicht auch das Molekulargewicht des [illegible] Stoffes bestimmen.

Bei der [illegible] Berechnung ist [illegible] noch eine Verbesserung [illegible] Berücksichtigung der Löslichkeit des Wassers [illegible] wird die Molenzahl in der entstehen-

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 20, 389. 1896.

den Lösung grösser, als bei alleiniger Berücksichtigung des vorhandenen Äthers, und der Molenbruch wird in demselben Verhältnisse kleiner. Durch diesen Umstand fällt also die Lösungsverminderung kleiner aus, als sie nach der einfacheren Formel sollte. Statt der Gleichung $(L_0 - L)/L = C/A$ haben wir zu schreiben $= C/(A + a)$, wo a die vom Äther aufgenommene Wassermenge in Molen ist. Der Betrag ist bei dem kleinen Molekulargewicht des Wassers trotz der geringen Löslichkeit des Wasers in Äther nicht unbedeutend; er ist von der Temperatur abhängig und schwankt um 0·1 Mol.

Bei dem Vergleich der für bestimmte Verhältnisse berechneten „molekularen Verschiebung" mit dem theoretisch erforderten Werte ergab sich der letztere zu 585, während der Mittelwert der empirischen Messungen dieser Konstanten 555 beträgt. Die Ursache dieses immerhin beträchtlichen Unterschiedes ist nicht aufgeklärt worden.

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen nach diesem Verfahren unter Benutzung eines Kölbchens von 150 ccm und einer Teilung in 0·5 ccm zeigen, dass man auf eine Genauigkeit von $\pm 5\,\%$ im Mittel rechnen kann; doch sind Abweichungen bis $10\,\%$ auch bei „normalen" Versuchen vorhanden. Einzelne Stoffe zeigten viel grössere Abweichungen, die teils auf Veränderlichkeit der Molekulargrössen, teils auf Nichterfüllung der Voraussetzungen, insbesondere der Unlöslichkeit in Wasser zurückzuführen sind.

72. **Umgekehrte Löslichkeitsbeeinflussung.** In dem eben betrachteten Falle wurde die Verminderung untersucht, welche die Löslichkeit einer Flüssigkeit erfährt, wenn sie selbst fremde Stoffe auflöst. Es tritt aber auch eine Löslichkeitsbeeinflussung ein, wenn dem Lösungsmittel ein dritter Stoff zugesetzt wird, welcher nicht in die zu lösende Flüssigkeit übergeht. Dieser Fall schliesst sich im wesentlichen der S. 970 betrachteten Beeinflussung der Gaslöslichkeit durch die Anwesenheit fremder Stoffe im Lösungsmittel an und folgt ähnlichen Gesetzen. Da indessen der Zusatz nie vollkommen unlöslich in der zu lösenden Flüssigkeit ist, und nach den eben beschriebenen Verhältnissen auch auf den Gehalt des Lösungsmittels in der anderen Flüssigkeit einen vermindernden Einfluss übt, so entstehen etwas verwickeltere Verhältnisse als sie bei der Lösung von Gasen und den später zu erwähnenden festen Stoffen vorhanden sind.

Ein Fall, in welchem diese Nachteile möglichst vermieden worden [illegible]d, ist von Euler[1]) untersucht worden; es wurde die Löslichkeit von

[1]) [illegible]. Chemie 31, 360. 1899.

Äthylacetat in Wasser und wässerigen Salzlösungen bestimmt. Wasser geht allerdings in nicht unbedeutender Menge in den Ester über, dagegen die Salze fast gar nicht. Dadurch nimmt beim Gleichgewicht der Ester fast die gleiche Menge Wasser auf, und als Störung bleibt nur dessen Löslichkeitsverminderung durch das zugesetzte Salz übrig. Eine Korrektur hierfür wurde nicht angebracht.

Die Analyse erfolgte durch Verseifen mit überschüssigem Alkali und Messung der neutralisierten Menge mit Normalsäure. Die Berechnung der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung (S. 970) zeigt, dass dieser Koëffizient, statt wie in den früheren Fällen konstant zu bleiben, mit steigender Verdünnung zunimmt. Ob dies von den eben erwähnten sekundären Wirkungen herrührt, kann nicht entschieden werden, da die erforderlichen Messungen der Löslichkeit des Wassers in Äthylacetat nicht gemacht sind; der Sinn der Abweichung würde mit einer solchen Annahme stimmen.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bei Gasen erhaltenen, so findet man eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung. Diese bleibt auch bestehen, wenn man an Stelle der Flüssigkeit einen festen Stoff zur Sättigung auflöst. An entsprechender Stelle wird der Vergleich aller in dieser Richtung erhaltenen Ergebnisse durchgeführt werden.

73. **Gleichzeitige Löslichkeit.** Geben wir die Voraussetzung auf, dass der zugesetzte Stoff in der zweiten Flüssigkeit unlöslich ist, so gelangen wir über den verwickelteren mittleren Fall der teilweisen Löslichkeit wieder zu einem einfachen Grenzfall: dass sich dieser Stoff in beiden Flüssigkeiten frei lösen kann. Auch hier stellen sich wieder einfache Beziehungen ein, welche wichtige theoretische und praktische Anwendung gefunden haben.

Die hier auftretende Erscheinung besteht darin, dass sich der dritte Stoff in den beiden anderen Flüssigkeiten (die sich nach der Voraussetzung nicht merklich mischen) verteilt, d. h. dass sich in beiden Flüssigkeiten bestimmte Mengen des dritten Stoffes ansammeln werden. Das Gesetz, nach welchem die Verteilung erfolgt, ist lange vor der Aufstellung der allgemeinen Theorie von Berthelot und Jungfleisch durch den Versuch gefunden worden[1]), und lautet dahin, dass die Konzentrationen des dritten Stoffes in den beiden Lösungen in einem konstanten Verhältnis stehen.

Dies Verhältnis ist unabhängig von dem absoluten Betrage der

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 417. 1872.

beiden Konzentrationen und auch unabhängig von den absoluten und relativen Mengen der beiden flüssigen Phasen. Es hängt dagegen von der Natur der beteiligten Stoffe ab, und ist ausserdem eine Funktion der Temperatur. Auch vom Drucke muss es, theoretisch gesprochen, abhängig sein; doch ist wegen der sehr kleinen Volumänderungen bei diesen Lösungsvorgängen der Einfluss des Druckes sicher so gering, dass er unter gewöhnlichen Umständen keinen irgend messbaren Betrag erreicht. Versuche ihn nachzuweisen, sind noch nicht angestellt worden.

Man kann dieses Gesetz als einen besonderen Fall des Henryschen Gesetzes ansehen, wenn der gelöste Stoff eine Gasphase bildet. Dann besteht Gleichgewicht zwischen dem Gase und dem ersten Lösungsmittel, nachdem dieses das Gas zu einer einem bestimmten Drucke proportionalen Konzentration gelöst hat. Dasselbe gilt für das zweite Lösungsmittel. Wenn also beide Flüssigkeiten ausser Berührung miteinander sich ins Gleichgewicht mit dem Gase setzen, müssen ihre Konzentrationen auch untereinander proportional sein. Die Frage, ob sie auch proportional bleiben, wenn man beide Lösungsmittel miteinander in Berührung setzt, ist mit Ja zu beantworten, denn was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, muss es auf alle Weise sein. Man könnte mit anderen Worten ein Perpetuum mobile zweiter Art herstellen, wenn diese Beziehung nicht stattfände. Voraussetzung ist dabei, dass die beiden Lösungsmittel einander nicht beeinflussen.

Der Teilungskoëffizient des Stoffes zwischen den beiden Lösungsmitteln ergiebt sich auf Grund der eben angestellten Betrachtungen gleich dem Verhältnis der beiden Absorptionskoëffizienten des gasförmigen gelösten Stoffes.

Angesichts der Analogie zwischen Lösungen und Gasen kann man den vorliegenden Fall geradezu auch als unmittelbare Analogie des Henryschen Gesetzes betrachten, indem eines der beiden Lösungsmittel die Rolle des Gasraumes spielt. Nur ist dabei zu beachten, was in Bezug auf diese Analogie schon früher bemerkt worden ist: die Konzentrationen im Lösungsmittel sind kein unmittelbares Mass der wirksamen Menge, sondern werden dies erst nach Multiplikation mit einem bestimmten Faktor, welcher von der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels abhängt.

Die Frage, ob die hier für einen gasförmigen Stoff entwickelten Beziehungen auch für andere nicht gasförmige gelten werden, muss mit [illegible] beantwortet werden. Auch solche haben einen endlichen, wenn auch [illegible]ngen Dampfdruck und soweit überhaupt die Gasgesetze auf [illegible] anwendbar sind, gelten auch jene Beziehungen. Es ist dies

dieselbe Frage, wie die nach der unteren Grenze des Gesetzes der Massenwirkung. Es ist bisher noch kein Fall bekannt geworden, welcher darauf hingedeutet hätte, dass bei sehr geringen Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz eine Abänderung erleiden müsse. Im Gegenteil, es haben ausserordentlich weitgehende Anwendungen dieses Gesetzes nach der Seite der kleinen Konzentrationen, insbesondere im elektrochemischen Gebiete stattgefunden, und die immer eingetretene Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung lässt eine Ausdehnung des Gesetzes in dieser Richtung als zur Zeit ganz unbedenklich erscheinen[1]).

74. **Belege**. Das Beobachtungsmaterial, auf welches Berthelot und Jungfleisch ihr Gesetz begründet haben, ist nicht sehr umfassend, und auch vom gegenwärtigen Standpunkte durchaus nicht einwandfrei. Denn sie haben meist mit organischen Säuren in Wasser und einem anderen Lösungsmittel, fast nur Äther gearbeitet. Diese Säuren sind aber in wässeriger Lösung durchaus keine einheitlichen Stoffe, sondern je nach der Verdünnung mehr oder weniger in ihre Ionen dissociiert. Da die Ionen nicht messbar in den Äther übergehen, so teilt sich nicht die gesamte Säuremenge, sondern nur der nichtdissociierte Anteil, und dieser ist mit der Verdünnung wechselnd.

Dass aber auch in solchen Fällen das Gesetz gültig ist, wenn nur die Konzentrationen aller gegenwärtigen Stoffarten, ob Verbindungen oder Dissociationsprodukte in Betracht gezogen werden und für jede von ihnen das Teilungsgesetz besonders angesetzt werden muss, hat Nernst ausgesprochen[2]) und experimentell erwiesen[3]). Wir betrachten erst die einfacheren und dann die verwickelteren Fälle.

Was zunächst die Prüfung des einfachen Verteilungsgesetzes anlangt, so liegen die sorgfältigsten Messungen hierüber von A. Jakowkin[4])

---

[1]) Es ist gelegentlich (z. B. von Lehfeld, Zeitschr. f. phys. Chemie **32**, 360. 1900) darauf hingewiesen worden, dass bei solchen Anwendungen die von der Molekularhypothese gezogenen Grenzen für die Stoffmengen weit unterschritten worden seien, indem in den errechneten geringen Konzentrationen nur Bruchteile von Molekeln auf erhebliche Flüssigkeitsmengen kämen. Dieser Einwand ist ganz belanglos; denn abgesehen, dass er thatsächlich nur ein Einwand gegen die Brauchbarkeit der Molekularhypothese wäre, kann man auch auf dem Boden derselben Betrachtungen anstellen (vergl. II, **1**, 881), welche die Vereinbarkeit jener Hypothese mit der Thatsache zeigen, dass das Massenwirkungsgesetz bis zu so kleinen Konzentrationen noch als gültig befunden worden ist.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 36. 1890.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 110. 1891.

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 585. 1895.

vor, der eine solche zum Zwecke analytischer Verwendung derselben für das Studium von Gleichgewichtserscheinungen durchführte. Es ergab sich, dass für Jod und Brom in wässerigen Lösungen Tetrachlormethan die besten Resultate gab. Bei 25° wurden für Jod in Wasser folgende Teilungskoëffizienten erhalten:

Konzentr. in Wasser	in CCl_4	Verhältnis
0·2913	25·61	87·91
0·1934	16·54	85·51
0·1276	10·88	85·30
0·0818	6·966	85·13
0·0516	4·412	85·77

Bis auf die erste Zahl stimmen die Koëffizienten vorzüglich. In anderen Lösungsmitteln war das Verhältnis weniger konstant. So ergab Schwefelkohlenstoff bei 25° für die Konzentrationen von 0·257 bis 0·0518 in Wasser den Koëffizienten von 652 bis 586 abnehmend; Bromoform zwischen ungefähr denselben Grenzen 528 bis 429.

Noch weniger konstant sind die Werte für Brom. Schwefelkohlenstoff gab bei Bromgehalten in Wasser von 7·5 bis 0·50 Koëffizienten von 91·7 bis 78·4; Bromoform für 5·4 bis 0·37 Bromgehalt 68·9 bis 64·9, Tetrachlormethan für 14·4 bis 0·25 Gehalt 37·8 bis 27·0. In allen Fällen nimmt also der Koëffizient mit steigender Verdünnung ab, d. h. das Halogen wird in Wasser relativ löslicher. Ob dies von einer Polymerisierung in den konzentrierteren Lösungen mit organischem Lösungsmittel herrührt, oder von einer chemischen Reaktion des Halogens mit Wasser, ist nicht ausgemacht worden.

75. **Verwickeltere Fälle.** Andererseits hat Nernst, um den allgemeineren Fall zu erläutern, solche Lösungsmittel gewählt, in denen der gelöste Stoff verschiedene Zustände hat. Ein solcher Fall ist Essigsäure in Benzol und Wasser. In ersterem ist sie zum grössten Teile bimolekular, im Wasser dagegen monomolekular. Genauer gesagt besteht in beiden Lösungsmitteln zwischen beiden Formen chemisches Gleichgewicht; nur haben die Koëffizienten solche Werte, dass im ersten Falle die eine, im anderen Falle die andere Form weit überwiegt. Sei nun die Konzentration der gesamten Essigsäure im Benzol c_1 und x die der bimolekularen, so lautet die Gleichgewichtsgleichung

$$k_1 x = (c_1 - x)^2$$

und entsprechend für die wässerige Lösung

$$k_2 (c_2 - y) = y^2,$$

wo y die bimolekulare Essigsäure in Wasser bedeutet. Nach dem

Teilungssatz muss $\frac{x}{c_2 - y} = \text{const.}$ und $\frac{c_1 - x}{y} = \text{const.}$ sein. Ist x klein gegen c_1 und y gegen c_2, so wird $c_1{}^2/c_2 = \text{const.}$

In Worten lautet die Überlegung: Das Konzentrationsverhältnis der bimolekularen Säure muss in beiden Lösungen konstant sein. Da in der wässerigen Lösung die sehr geringe vorhandene Menge der bimolekularen Säure der Quadratwurzel aus der Konzentration der monomolekularen, oder nahezu der gesamten Säure proportional ist, so muss das Verhältnis der Konzentration im Benzol zur Quadratwurzel aus der Konzentration in Wasser konstant sein, oder das Quadrat der ersten muss proportional der ersten Potenz der zweiten Konzentration sein[1]).

Zur Prüfung dieser Beziehung ermittelte Nernst[2]) die Konzentration der in das Benzol übergehenden Essigsäure aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung, indem er gewogene Mengen Benzol und Wasser in den Beckmannschen Apparat brachte, den Gefrierpunkt des Benzols bestimmte, und nun bekannte Essigsäuremengen zusetzte und von neuem die Erstarrungstemperatur mass. Die Konzentration der Esssigsäure in Wasser ergab sich aus der Differenz. So wurde folgende Tabelle erhalten:

c_1	c_2	c_2/c_1	$c_2{}^2/c_1$
0·043	0·245	5·7	1·40
0·071	0·314	4·4	1·39
0·094	0·375	4·0	1·49
0·149	0·500	3·4	1·67

Während c_2/c_1 von 5·7 auf 3·4 abnimmt, ist $c_2{}^2/c_1$ viel konstanter und steigt nur bei der grössten Konzentration etwas an.

Eine entsprechende Versuchsreihe mit Phenol gab:

c_1	c_2	c_2/c_1	$c_2{}^2/c_1$
0·017	0·038	2·24	0·085
0·051	0·077	1·51	0·116
0·123	0·159	1·30	0·205
0·327	0·253	0·77	0·196
0·75	0·39	0·52	0·203

Hier ist die Konstanz des Ausdruckes c_2^2/c_1 nur bei grösseren Konzentrationen von 0·12 bis 0·75 vorhanden; bei geringeren werden

[1]) Auf die elektrolytische Dissociation der Essigsäure in der wässerigen Lösung ist wegen ihres nicht grossen Betrages keine Rücksicht genommen worden. Grundsätzlich macht die Einführung dieses weiteren Gleichgewichts in den Ansatz keine Schwierigkeiten.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 110. 1891.

die Quotienten erheblich kleiner. Dies rührt daher, dass, wie auch aus den kryoskopischen Messungen Beckmanns hervorgeht, Phenol in Benzol bei geringerer Konzentration zwar zum grösseren Teil bimolekular ist, jedoch erhebliche Spaltung erkennen lässt. Sogar eine annähernde Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für diesen Vorgang konnte nachgewiesen werden.

Weitere von Nernst untersuchte Fälle, bei denen elektrolytische Dissociation in Frage kommt, können erst an späterer Stelle mitgeteilt werden.

Gleichgewichte mit festen Phasen.

76. **Feste Phasen.** Das Auftreten fester Phasen ergiebt wie immer im Gegensatze zu den flüssiger Phasen einfachere Verhältnisse, welche durch die Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung bedingt sind.

Von den obwaltenden Verhältnissen erlangen wir an der Hand des Phasengesetzes eine erste, allgemeine Auskunft. Eine feste Phase neben Flüssigkeit und Dampf lässt noch zwei Freiheiten übrig. Verfügt man durch die Temperatur über eine von ihnen, so bleibt eine einfache Mannigfaltigkeit von Zusammensetzungen übrig, welche Gleichgewichte oder Sättigung mit dem festen Stoffe ergeben. Auf unserem Dreiecksfelde wird daher eine Linie gezogen werden können, welche die unendlich vielen Lösungen angiebt, welche jede in Bezug auf den festen Stoff bei bestimmter Temperatur gesättigt sind. Verzichtet man auf die Dampfphase, so ergiebt die so erhaltene Freiheit eine (geringe) Verschiebbarkeit dieser Linie mit dem Druck in solchem Sinne, dass bei höherem Drucke das Gebilde mit dem kleineren Gesamtvolum entsteht.

Treten zwei flüssige Phasen auf, so bleibt nur ein Sättigungspunkt an Stelle der Sättigungslinie übrig, der mit der Temperatur veränderlich ist. Mit dieser verändert sich dann auch das Verhältnis aller drei Bestandteile in den beiden Flüssigkeiten. Drei flüssige Phasen und Dampf können neben einer festen Phase nur bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht sein, da das Gebilde nonvariant ist. Bleibt der Dampf fort, so entsteht eine (geringe) Veränderlichkeit dieses Punktes mit dem Druck.

Zwei feste Stoffe zeigen gegenüber einer Flüssigkeitsphase einen mit der Temperatur veränderlichen Sättigungspunkt, während sie mit zwei flüssigen Phasen und Dampf einen nonvarianten Punkt ergeben.

Drei feste Stoffe bilden bereits mit einer Flüssigkeit und Dampf einen nonvarianten Punkt, ohne Dampf einen wenig veränderlichen.

Diese Beziehungen gelten wie alle unmittelbaren Folgerungen aus dem Phasengesetz unabhängig davon, ob zwischen den drei Bestandteilen chemische Vorgänge stattfinden oder nicht, und ob die festen Phasen Bestandteile oder Verbindungen sind.

Eingehendere Schlüsse lassen sich aus Betrachtungen ziehen, welche sich auf die Fläche der chemischen Energie oder die ζ-Fläche stützen.

77. **Feste Phasen an der Fläche der chemischen Energie.** Die Behandlung der Fälle, in denen feste Phasen bei den Gleichgewichten zwischen drei Bestandteilen auftreten, schliesst sich ganz der an, welche in dem einfacheren Falle des Gleichgewichts zweier Bestandteile (S. 285) stattgefunden hatte. Die chemische Energie fester Phasen wird durch einen Punkt im Raume dargestellt, dessen Ordinate in dem Punkte des Grundrisses errichtet wird, der die Zusammensetzung des festen Stoffes angiebt. So liegen die Punkte für die festen Bestandteile A, B und C in den drei Kanten des Prismas; Verbindungen aus zwei Bestandteilen kommen in die Seitenflächen zu liegen, solche aus drei Bestandteilen finden sich im Raume des Prismas. Diese Punkte liegen für alle Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts niedriger, als der entsprechende Punkt der Flüssigkeitsfläche; beim Schmelzpunkt fallen beide zusammen, und oberhalb des Schmelzpunktes würde die chemische Energie der festen Form grösser sein, als die der flüssigen.

Legt man von dem Punkte einer festen Form eine Tangente an die Flüssigkeitsfläche, so stellt der Berührungspunkt die Zusammensetzung einer Flüssigkeit dar, die mit dieser festen Form im Gleichgewicht ist. Alle Punkte auf der Flüssigkeitsfläche, die durch eine Tangente vom Punkte des festen Körpers erreicht werden können, haben diese Eigenschaft; es wird daher im allgemeinen eine unbegrenzte Anzahl verschiedener Zusammensetzungen für die Flüssigkeiten geben, die mit der festen Phase im Gleichgewicht sind. Die Gesamtheit solcher Tangenten bildet einen Kegel, in dessen Scheitel der Punkt des festen Körpers liegt, und die Berührungspunkte auf der Flüssigkeitsfläche bilden eine stetige Kurve, die Grenzkurve, deren Projektion im Grundriss die Zusammensetzung aller dieser für den festen Stoff gesättigten Flüssigkeiten darstellt, Fig. 289.

Mit den zweiphasigen Gleichgewichten, bei denen zwei Flüssigkeiten vorhanden sind, haben die hier beschriebenen zwischen Flüssigkeit und festem Stoff die Ähnlichkeit, dass auch die hier entstehenden Flächen sich ohne Verzerrung ebnen lassen, also Regelflächen sind. Sie unterscheiden sich darin, dass nicht je zwei Punkte auf zwei Grenzkurven einander paarweise entsprechen, sondern dass nur eine Grenzkurve vorhanden

ist, und alle Punkte derselben einem und demselben zweiten Punkte, dem des festen Stoffes zugeordnet sind, sie sind also Kegel. Die eine Form geht also in die andere durch Zusammenziehung der einen Grenzkurve in einen Punkt über: dies ist der geometrische Ausdruck für die unveränderliche Zusammensetzung der festen Phase.

Solange die Flüssigkeitsfläche stetig ist, bleibt der Kegel zusammenhängend. Wenn sich aber Falten in der Fläche bilden und dementsprechend zwei oder drei flüssige Phasen auftreten, so erleidet der Kegel Unterbrechungen und beginnt erst wieder dort, wo die stetige Fläche einer homogenen Flüssigkeit von der Tangente erreicht werden kann. Dies kann mehr als einmal geschehen; alle die so entstehenden Kegel gehören grundsätzlich zusammen, und die vorhandenen Unterbrechungen rühren von dem Zwischentreten unstabiler Zustände her. Sie treten daher nur auf, wenn mehrere flüssige Phasen sich bilden können.

Fig. 289.

Ferner ergeben sich verschiedene Fälle, je nachdem der feste Stoff einer der Bestandteile eine binäre oder eine ternäre Verbindung ist. Der in einer Prismenkante liegende Punkt eines Bestandteils ergiebt einen Kegel, dessen Grundriss höchstens 60° umfasst. Da der Punkt für eine binäre Verbindung auf einer Dreiecksseite liegt, so kann man von ihm aus eine Kegelfläche an die ζ-Fläche legen, deren Erzeugende im Grundriss einen Winkel von 180° umfasst. Eine ternäre feste Verbindung endlich ergiebt (soweit nicht andere Verhältnisse dazwischentreten) einen geschlossenen Kegel von 360°. Fig. 290 und 291 stellen die entsprechenden Verhältnisse an der ζ-Fläche dar.

Experimentell ergeben die Figuren folgende naheliegenden Sätze. Sei im ersten Falle A der feste Bestandteil, so wandelt ihn der Zusatz von B oder C in eine (gesättigte oder ungesättigte) binäre Lösung um, während eine ternäre erst durch gleichzeitigen Zusatz beider anderer Bestandteile entsteht. Eine feste Verbindung AB wird durch den Bestandteil A oder B in eine binäre, durch C in eine ternäre Lösung

dieselbe Frage, wie die nach der unteren Grenze des Gesetzes der Massenwirkung. Es ist bisher noch kein Fall bekannt geworden, welcher darauf hingedeutet hätte, dass bei sehr geringen Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz eine Abänderung erleiden müsse. Im Gegenteil, es haben ausserordentlich weitgehende Anwendungen dieses Gesetzes nach der Seite der kleinen Konzentrationen, insbesondere im elektrochemischen Gebiete stattgefunden, und die immer eingetretene Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung lässt eine Ausdehnung des Gesetzes in dieser Richtung als zur Zeit ganz unbedenklich erscheinen[1]).

74. **Belege.** Das Beobachtungsmaterial, auf welches Berthelot und Jungfleisch ihr Gesetz begründet haben, ist nicht sehr umfassend, und auch vom gegenwärtigen Standpunkte durchaus nicht einwandfrei. Denn sie haben meist mit organischen Säuren in Wasser und einem anderen Lösungsmittel, fast nur Äther gearbeitet. Diese Säuren sind aber in wässeriger Lösung durchaus keine einheitlichen Stoffe, sondern je nach der Verdünnung mehr oder weniger in ihre Ionen dissociiert. Da die Ionen nicht messbar in den Äther übergehen, so teilt sich nicht die gesamte Säuremenge, sondern nur der nichtdissociierte Anteil, und dieser ist mit der Verdünnung wechselnd.

Dass aber auch in solchen Fällen das Gesetz gültig ist, wenn nur die Konzentrationen aller gegenwärtigen Stoffarten, ob Verbindungen oder Dissociationsprodukte in Betracht gezogen werden und für jede von ihnen das Teilungsgesetz besonders angesetzt werden muss, hat Nernst ausgesprochen[2]) und experimentell erwiesen[3]). Wir betrachten erst die einfacheren und dann die verwickelteren Fälle.

Was zunächst die Prüfung des einfachen Verteilungsgesetzes anlangt, so liegen die sorgfältigsten Messungen hierüber von A. Jakowkin[4])

---

[1]) Es ist gelegentlich (z. B. von Lehfeld, Zeitschr. f. phys. Chemie 32, 360. 1900) darauf hingewiesen worden, dass bei solchen Anwendungen die von der Molekularhypothese gezogenen Grenzen für die Stoffmengen weit unterschritten worden seien, indem in den errechneten geringen Konzentrationen nur Bruchteile von Molekeln auf erhebliche Flüssigkeitsmengen kämen. Dieser Einwand ist ganz belanglos; denn abgesehen, dass er thatsächlich nur ein Einwand gegen die Brauchbarkeit der Molekularhypothese wäre, kann man auch auf dem Boden derselben Betrachtungen anstellen (vergl. II, 1, 881), welche die Vereinbarkeit jener Hypothese mit der Thatsache zeigen, dass das Massenwirkungsgesetz bis zu so kleinen Konzentrationen noch als gültig befunden worden ist.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 6, 36. 1890.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 1

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie 18

vor, der eine solche zum Zwecke analytischer Verwendung derselben für das Studium von Gleichgewichtserscheinungen durchführte. Es ergab sich, dass für Jod und Brom in wässerigen Lösungen Tetrachlormethan die besten Resultate gab. Bei 25° wurden für Jod in Wasser folgende Teilungskoëffizienten erhalten:

Konzentr. in Wasser	in CCl_4	Verhältnis
0·2913	25·61	87·91
0·1934	16·54	85·51
0·1276	10·88	85·30
0·0818	6·966	85·13
0·0516	4·412	85·77

Bis auf die erste Zahl stimmen die Koëffizienten vorzüglich. In anderen Lösungsmitteln war das Verhältnis weniger konstant. So ergab Schwefelkohlenstoff bei 25° für die Konzentrationen von 0·257 bis 0·0518 in Wasser den Koëffizienten von 652 bis 586 abnehmend; Bromoform zwischen ungefähr denselben Grenzen 528 bis 429.

Noch weniger konstant sind die Werte für Brom. Schwefelkohlenstoff gab bei Bromgehalten in Wasser von 7·5 bis 0·50 Koëffizienten von 91·7 bis 78·4; Bromoform für 5·4 bis 0·37 Bromgehalt 68·9 bis 64·9, Tetrachlormethan für 14·4 bis 0·25 Gehalt 37·8 bis 27·0. In allen Fällen nimmt also der Koëffizient mit steigender Verdünnung ab, d. h. das Halogen wird in Wasser relativ löslicher. Ob dies von einer Polymerisierung in den konzentrierteren Lösungen mit organischem Lösungsmittel herrührt, oder von einer chemischen Reaktion des Halogens mit Wasser, ist nicht ausgemacht worden.

75. **Verwickeltere Fälle.** Andererseits hat Nernst, um den allgemeineren Fall zu erläutern, solche Lösungsmittel gewählt, in denen der gelöste Stoff verschiedene Zustände hat. Ein solcher Fall ist Essigsäure in Benzol und Wasser. In ersterem ist sie zum grössten Teile bimolekular, im Wasser dagegen monomolekular. Genauer gesagt besteht in beiden Lösungsmitteln zwischen beiden Formen chemisches Gleichgewicht; nur haben die Koëffizienten solche Werte, dass im ersten Falle die eine, im anderen Falle die andere Form weit überwiegt. Sei nun die Konzentration der gesamten Essigsäure im Benzol c_1 und x die der bimolekularen, so lautet die Gleichgewichtsgleichung

$$k_1 x = (c_1 - x)^2$$

nd für die wässerige Lösung

$$k_2 (c_2 - y) = y^2,$$

Essigsäure in Wasser bedeutet. Nach dem

Teilungssatz muss $\frac{x}{c_2 - y} = \text{const.}$ und $\frac{c_1 - x}{y} = \text{const.}$ sein. Ist x klein gegen c_1 und y gegen c_2, so wird $c_1^2/c_2 = \text{const.}$

In Worten lautet die Überlegung: Das Konzentrationsverhältnis der bimolekularen Säure muss in beiden Lösungen konstant sein. Da in der wässerigen Lösung die sehr geringe vorhandene Menge der bimolekularen Säure der Quadratwurzel aus der Konzentration der monomolekularen, oder nahezu der gesamten Säure proportional ist, so muss das Verhältnis der Konzentration im Benzol zur Quadratwurzel aus der Konzentration in Wasser konstant sein, oder das Quadrat der ersten muss proportional der ersten Potenz der zweiten Konzentration sein[1]).

Zur Prüfung dieser Beziehung ermittelte Nernst[2]) die Konzentration der in das Benzol übergehenden Essigsäure aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung, indem er gewogene Mengen Benzol und Wasser in den Beckmannschen Apparat brachte, den Gefrierpunkt des Benzols bestimmte, und nun bekannte Essigsäuremengen zusetzte und von neuem die Erstarrungstemperatur mass. Die Konzentration der Esssigsäure in Wasser ergab sich aus der Differenz. So wurde folgende Tabelle erhalten:

c_1	c_2	c_2/c_1	c_2^2/c_1
0·043	0·245	5·7	1·40
0·071	0·314	4·4	1·39
0·094	0·375	4·0	1·49
0·149	0·500	3·4	1·67

Während c_2/c_1 von 5·7 auf 3·4 abnimmt, ist c_2^2/c_1 viel konstanter und steigt nur bei der grössten Konzentration etwas an.

Eine entsprechende Versuchsreihe mit Phenol gab:

c_1	c_2	c_2/c_1	c_2^2/c_1
0·017	0·038	2·24	0·085
0·051	0·077	1·51	0·116
0·123	0·159	1·30	0·205
0·327	0·253	0·77	0·196
0·75	0·3[illegible]	0·52	0·203

Hier ist die Konstanz des Ausdruckes c_2^2/c_1 nur bei grösseren Konzentrationen von 0·12 bis 0·75 vorhanden; bei geringeren werden

[1]) Auf die elektrolytische Dissociation der Essigsäure in der wässerigen Lösung ist wegen ihres nicht grossen Betrages keine Rücksicht genommen worden. Grundsätzlich macht die Einführung dieser [illegible] Gleichgew[illegible] in den Ansatz keine Schwierigkeiten.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 110

die Quotienten erheblich kleiner. Dies rührt daher, dass, wie auch aus den kryoskopischen Messungen Beckmanns hervorgeht, Phenol in Benzol bei geringerer Konzentration zwar zum grösseren Teil bimolekular ist, jedoch erhebliche Spaltung erkennen lässt. Sogar eine annähernde Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für diesen Vorgang konnte nachgewiesen werden.

Weitere von Nernst untersuchte Fälle, bei denen elektrolytische Dissociation in Frage kommt, können erst an späterer Stelle mitgeteilt werden.

Gleichgewichte mit festen Phasen.

76. **Feste Phasen.** Das Auftreten fester Phasen ergiebt wie immer im Gegensatze zu den flüssiger Phasen einfachere Verhältnisse, welche durch die Unveränderlichkeit ihrer Zusammensetzung bedingt sind.

Von den obwaltenden Verhältnissen erlangen wir an der Hand des Phasengesetzes eine erste, allgemeine Auskunft. Eine feste Phase neben Flüssigkeit und Dampf lässt noch zwei Freiheiten übrig. Verfügt man durch die Temperatur über eine von ihnen, so bleibt eine einfache Mannigfaltigkeit von Zusammensetzungen übrig, welche Gleichgewichte oder Sättigung mit dem festen Stoffe ergeben. Auf unserem Dreiecksfelde wird daher eine Linie gezogen werden können, welche die unendlich vielen Lösungen angiebt, welche jede in Bezug auf den festen Stoff bei bestimmter Temperatur gesättigt sind. Verzichtet man auf die Dampfphase, so ergiebt die so erhaltene Freiheit eine (geringe) Verschiebbarkeit dieser Linie mit dem Druck in solchem Sinne, dass bei höherem Drucke das Gebilde mit dem kleineren Gesamtvolum entsteht.

Treten zwei flüssige Phasen auf, so bleibt nur ein Sättigungspunkt an Stelle der Sättigungslinie übrig, der mit der Temperatur veränderlich ist. Mit dieser verändert sich dann auch das Verhältnis aller drei Bestandteile in den beiden Flüssigkeiten. Drei flüssige Phasen und Dampf können neben einer festen Phase nur bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht sein, da das Gebilde nonvariant ist. Bleibt der Dampf fort, so entsteht eine (geringe) Veränderlichkeit dieses Punktes mit dem Druck.

Zwei feste Stoffe zeigen gegenüber einer Flüssigkeitsphase einen mit der Temperatur veränderlichen Sättigungspunkt, während sie mit [illegible] flüssigen Phasen und Dampf einen nonvarianten Punkt ergeben. [illegible] feste Stoffe bilden bereits mit einer Flüssigkeit und Dampf [illegible]varianten Punkt, ohne Dampf einen wenig veränderlichen.

Äthylacetat in Wasser und wässerigen Salzlösungen bestimmt. Wasser geht allerdings in nicht unbedeutender Menge in den Ester über, dagegen die Salze fast gar nicht. Dadurch nimmt beim Gleichgewicht der Ester fast die gleiche Menge Wasser auf, und als Störung bleibt nur dessen Löslichkeitsverminderung durch das zugesetzte Salz übrig. Eine Korrektur hierfür wurde nicht angebracht.

Die Analyse erfolgte durch Verseifen mit überschüssigem Alkali und Messung der neutralisierten Menge mit Normalsäure. Die Berechnung der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung (S. 970) zeigt, dass dieser Koëffizient, statt wie in den früheren Fällen konstant zu bleiben, mit steigender Verdünnung zunimmt. Ob dies von den eben erwähnten sekundären Wirkungen herrührt, kann nicht entschieden werden, da die erforderlichen Messungen der Löslichkeit des Wassers in Äthylacetat nicht gemacht sind; der Sinn der Abweichung würde mit einer solchen Annahme stimmen.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den bei Gasen erhaltenen, so findet man eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung. Diese bleibt auch bestehen, wenn man an Stelle der Flüssigkeit einen festen Stoff zur Sättigung auflöst. An entsprechender Stelle wird der Vergleich aller in dieser Richtung erhaltenen Ergebnisse durchgeführt werden.

73. **Gleichzeitige Löslichkeit.** Geben wir die Voraussetzung auf, dass der zugesetzte Stoff in der zweiten Flüssigkeit unlöslich ist, so gelangen wir über den verwickelteren mittleren Fall der teilweisen Löslichkeit wieder zu einem einfachen Grenzfall: dass sich dieser Stoff in beiden Flüssigkeiten frei lösen kann. Auch hier stellen sich wieder einfache Beziehungen ein, welche wichtige theoretische und praktische Anwendung gefunden haben.

Die hier auftretende Erscheinung besteht darin, dass sich der dritte Stoff in den beiden anderen Flüssigkeiten (die sich nach der Voraussetzung nicht merklich mischen) verteilt, d. h. dass sich in beiden Flüssigkeiten bestimmte Mengen des dritten Stoffes ansammeln werden. Das Gesetz, nach welchem die Verteilung erfolgt, ist lange vor der Aufstellung der allgemeinen Theorie von Berthelot und Jungfleisch durch den Versuch gefunden worden[1]), und lautet dahin, dass die Konzentrationen des dritten Stoffes in den beiden Lösungen in einem konstanten Verhältnis stehen.

Dies Verhältnis ist unabhängig von dem absoluten Betrage der

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 417. 1872.

beiden Konzentrationen und auch unabhängig von den absoluten und relativen Mengen der beiden flüssigen Phasen. Es hängt dagegen von der Natur der beteiligten Stoffe ab, und ist ausserdem eine Funktion der Temperatur. Auch vom Drucke muss es, theoretisch gesprochen, abhängig sein; doch ist wegen der sehr kleinen Volumänderungen bei diesen Lösungsvorgängen der Einfluss des Druckes sicher so gering, dass er unter gewöhnlichen Umständen keinen irgend messbaren Betrag erreicht. Versuche ihn nachzuweisen, sind noch nicht angestellt worden.

Man kann dieses Gesetz als einen besonderen Fall des Henryschen Gesetzes ansehen, wenn der gelöste Stoff eine Gasphase bildet. Dann besteht Gleichgewicht zwischen dem Gase und dem ersten Lösungsmittel, nachdem dieses das Gas zu einer einem bestimmten Drucke proportionalen Konzentration gelöst hat. Dasselbe gilt für das zweite Lösungsmittel. Wenn also beide Flüssigkeiten ausser Berührung miteinander sich ins Gleichgewicht mit dem Gase setzen, müssen ihre Konzentrationen auch untereinander proportional sein. Die Frage, ob sie auch proportional bleiben, wenn man beide Lösungsmittel miteinander in Berührung setzt, ist mit Ja zu beantworten, denn was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, muss es auf alle Weise sein. Man könnte mit anderen Worten ein Perpetuum mobile zweiter Art herstellen, wenn diese Beziehung nicht stattfände. Voraussetzung ist dabei, dass die beiden Lösungsmittel einander nicht beeinflussen.

Der Teilungskoëffizient des Stoffes zwischen den beiden Lösungsmitteln ergiebt sich auf Grund der eben angestellten Betrachtungen gleich dem Verhältnis der beiden Absorptionskoëffizienten des gasförmigen gelösten Stoffes.

Angesichts der Analogie zwischen Lösungen und Gasen kann man den vorliegenden Fall geradezu auch als unmittelbare Analogie des Henryschen Gesetzes betrachten, indem eines der beiden Lösungsmittel die Rolle des Gasraumes spielt. Nur ist dabei zu beachten, was in Bezug auf diese Analogie schon früher bemerkt worden ist: die Konzentrationen im Lösungsmittel sind kein unmittelbares Mass der wirksamen Menge, sondern werden dies erst nach Multiplikation mit einem bestimmten Faktor, welcher von der Natur des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels abhängt.

Die Frage, ob die hier für einen gasförmigen Stoff entwickelten Beziehungen auch für andere nicht gasförmige gelten werden, muss mit Ja beantwortet werden. Auch solche haben einen endlichen, wenn auch sehr geringen Dampfdruck und soweit überhaupt die Gasgesetze auf diese Dämpfe anwendbar sind, gelten auch jene Beziehungen. Es ist dies

übergeführt. Eine feste Verbindung ABC endlich wird durch jeden Bestandteil in eine ternäre Lösung verwandelt.

Diese Sätze dienen dazu, um die Existenz bestimmter Verbindungen nachzuweisen, welche mit flüssigen Schmelzen im Gleichgewicht sein oder sich aus ihnen beim Abkühlen ausscheiden können. Für binäre Verbindungen ist dieser Punkt bereits (vergl. S. 813) erledigt; der Fall ternärer Verbindungen ist jenem ganz analog. Denkt man sich nämlich die Temperatur erhöht, so rückt der Punkt der festen Verbindung der flüssigen Oberfläche immer näher, die Berührungslinie des Kegels wird

Fig. 290.

Fig. 291.

immer enger und zieht sich schliesslich in den Punkt zusammen, welcher die chemische Energie der festen Verbindung darstellt. Die Temperatur, bei welcher dies eintritt, ist der Schmelzpunkt der ternären Verbindung, und gleichzeitig die höchste Temperatur, bei welcher noch die feste Phase bestehen kann. Wird bei dieser Temperatur zu der festen Verbindung etwas von einem der Bestandteile (oder ein Gemenge derselben, dessen Zusammensetzung von der der Verbindung verschieden ist) gesetzt, so wird die Masse flüssig, und zwar bei um so niedrigerer

Temperatur, je mehr die Gesamtzusammensetzung des Gebildes von der der Verbindung abweicht.

Bestimmt man umgekehrt die Schmelzpunkte verschiedener Gemenge, und sucht die Zusammensetzung auf, welche dem höchsten entspricht, so ist dadurch die Zusammensetzung der Verbindung festgestellt[1]).

78. **Beobachtungen.** Einen solchen Fall haben Roozeboom und Schreinemakers[2]) beispielsweise an der Verbindung von Eisenchlorid und Chlorwasserstoff, $FeCl_3 . 4H_2O . HCl$ beobachtet, welche bei $-3°$ schmilzt, und deren Schmelzpunkt durch irgendwelche Zusätze von Eisenchlorid, Wasser oder Chlorwasserstoff immer herabgedrückt wird.

Ausserdem sind Untersuchungen über die Löslichkeit fester Stoffe in gemischten Lösungsmitteln früher nur wenige ausgeführt, und diese meist mit dem ungeeignetsten Material zur Auffindung allgemeiner Beziehungen: mit Salzen in wässerig-alkoholischen Lösungen. An früherer Stelle (I, 1081) sind die vorhandenen Arbeiten über diesen Gegenstand zusammengestellt, aus denen sich allgemeines kaum entnehmen lässt.

Sucht man nach Gesichtspunkten, die Andeutungen über die Beschaffenheit der hier zu erwartenden Beziehungen geben könnten, so hat man zunächst die Erfahrungen über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeitsgemischen (S. 967) heranzuziehen. Feste Stoffe verhalten sich in der hier in Betracht kommenden Beziehung wie Gase bei gegebenem Drucke, denn sie sind Phasen von konstanter wirksamer Menge. Es werden also für die Löslichkeiten fester Stoffe ähnliche Beziehungen zu erwarten sein, wie sie für die Absorptionskoëffizienten der Gase sich ergeben hatten.

Hier ist zuerst die ziemlich häufige Thatsache zu erwähnen, dass durch Vermischung zweier Stoffe die Löslichkeit geringer wird, als die proportionale Summe der beiden Einzelwirkungen beträgt. Die experimentelle Bestätigung dieses Satzes liegt in der Erscheinung des Ausfällens eines gelösten Stoffes durch den Zusatz einer anderen Flüssigkeit. Behielte jede Flüssigkeit ihre Lösefähigkeit nach Massgabe ihrer Menge genau bei, so müsste durch die Vermischung zweier gesättigter Lösungen aus verschiedenen Lösungsmitteln wieder eine gesättigte Lösung erhalten werden. Dies gilt auch für den Grenzfall, dass die eine Flüssigkeit den festen Stoff (praktisch) gar nicht löst.

---

[1]) Dies gilt nur für den Fall, dass die Verbindung freiwillig aus der Schmelze entsteht. Um in dieser Beziehung sicher zu sein, ist es am besten, eine Spur der Verbindung im festen Zustande der Schmelze zuzufügen.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **15**, 608. 1894.

Die Häufigkeit solcher Vorgänge der Ausfällung zeigt, dass dieser Sinn der gegenseitigen Beeinflussung die Regel ist. Damit ist natürlich die entgegengesetzte Möglichkeit nicht ausgeschlossen, wie denn auch Angaben über Vermehrung der Löslichkeit von Stoffen durch die Gegenwart dritter in der Lösung vielfach anzutreffen sind, und uns auch später begegnen werden.

Auf einen anderen Punkt, der durch die Erfahrungen bei der Löslichkeit der Gase nahegelegt ist, ist bei einer Untersuchung dieser Frage besonders Rücksicht zu nehmen. Es hat sich dort (S. 974) herausgestellt, dass die Veränderung der Lösefähigkeit in erster Linie von der Natur der gemischten Lösungsmittel abhängig ist, und erst in zweiter von der Natur des gelösten Stoffes. Es wäre also zu prüfen, ob die relative Änderung der Löslichkeit bei Veränderung des gelösten Stoffes wesentlich die gleiche bliebe, oder ob, mit anderen Worten, die Lösungslinien verschiedener Stoffe in Gemischen derselben Lösungsmittel proportional verlaufen [1]).

Diese Fragen sind in neuerer Zeit durch V. Rothmund [2]) experimentell bearbeitet worden. Als zu lösender fester Stoff diente Phenylthioharnstoff, welcher in Wasser genügend schwerlöslich ist, um Verwickelungen durch zu grosse Konzentration der Lösungen auszuschliessen; auch lässt er sich durch Entschwefeln mit ammoniakalischer Silberlösung, die in gemessener Menge benutzt wird, genau messen.

Es ergab sich, dass fast alle zugesetzten Salze die Löslichkeit dieses Stoffes vermindern. Nur Baryumnitrat und noch stärker Ammoniumnitrat wirken vermehrend, während Lithiumnitrat die Löslichkeit unverändert lässt. Sei l_0 die Löslichkeit in reinem Wasser, l die in der Salzlösung, deren Äquivalentgehalt im Liter durch n bezeichnet sei, so ist $(l_0 - l)/n l_0$ die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, die ein Mass für den Einfluss des aufgelösten Salzes bildet. Die nachstehende Tabelle giebt die beobachteten Werte wieder.

	$n = 1$	$n = 1/2$	$n = 1/4$	$n = 1/8$	Mittel
$1/2\ K_2SO_4$	0·37	0·41	0·42	0·40	0·39
$1/2\ Na_2SO_4$	0·41	0·44	0·46	0·43	0·42
$1/2\ (NH_4)_2SO_4$	0·28	0·31	0·32	0·25	0·30
$1/2\ MgSO_4$	0·32	0·34	0·33	0·31	0·32
$1/2\ Na_2CO_3$	0·38	0·42	0·41	0·37	0·40

[1]) Dies war im Herbst 1899 geschrieben worden. Ganz die gleichen Gedanken sind dann völlig unabhängig und gleichzeitig von V. Rothmund entwickelt worden, über dessen Untersuchung im Text berichtet wird.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 33, 401 1900.

	n = 1	n = 1/2	n = 1/4	n = 1/8	Mittel
KNO_3	0·08	0·06	0·03	0·03	
$NaNO_3$	0·10	0·09	0·10	0·00	
NH_4NO_3	— 0·07	— 0·08	— 0·13	— 0·13	
$LiNO_3$	0·01	0·00	0·00	0·00	
$^1/_2\,Ba(NO_3)_2$	—	0·01	— 0·02	— 0·04	
$KC_2H_3O_2$	0·23	0·26	0·28	0·31	0·25

Bei den stark vermindernden Salzen ist der Verminderungskoëffizient nahezu unabhängig von der Konzentration, so dass die in der letzten Spalte angegebenen Mittelwerte gebildet werden können. Bei den anderen Salzen nimmt dagegen der Koëffizient deutlich mit abnehmender Konzentration zu und ein Mittelwert kann nicht gebildet werden.

Demgemäss sind die in Fig. 292 wiedergegebenen Löslichkeiten im ersten Falle Gerade, die mit der Konzentration abfallen, im anderen Falle ansteigende, nach der Konzentrationsaxe konkave Kurven.

Fig. 292.

Die Beeinflussung ist im übrigen ziemlich erheblich und übersteigt bei Normallösungen 40 %. Der Betrag scheint sich wesentlich additiv aus den Einflüssen der beiden Ionen zusammenzusetzen, doch haben die Anionen einen viel grösseren Einfluss, als die Kationen. Die Reihe ist, nach abnehmendem Einflusse geordnet: SO_4'', CO_3'', NO_3' und $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$.

Die erwartete Beziehung zu der Beeinflussung der Gaslöslichkeit (S. 970) ist vorhanden; unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes ordnet sie sich in gleicher Weise der Grösse nach und auch der absolute Betrag ist von gleicher Grössenordnung. Dies ergiebt sich aus der

nachstehenden Tabelle, welche eine Zusammenstellung der früher erwähnten Arbeiten enthält.

Relative Löslichkeitserniedrigungen:

	Wasserstoff	Stickstoffoxydul	Kohlendioxyd	Äthylacetat	Phenylthiokarbamid
	15°	15°	15·2°	28°	20°
$^1/_2$ Na_2SO_4	0·27	0·30	0·32	0·43	0·41
$^1/_2$ Na_2CO_3	0·29	—	—	—	0·38
$^1/_2$ $ZnSO_4$	0·23	—	0·30	0·39	—
$^1/_2$ $MgSO_4$	0·23	0·29	0·30	0·39	0·32
NaCl	0·21	0·24	0·21	0·34	—
$^1/_2$ $CaCl_2$	0·21	0·23	—	—	—
KCl	0·20	0·22	—	—	—
LiCl	0·16	0·21	0·17	—	—
$NaNO_3$	0·20	—	0·10	—	0·10
KNO_3	0·19	—	0·09	0·12	0·08
NH_4NO_3	—	—	0·03	—	0·07

Weiter untersuchte Rothmund, welchen Einfluss die Temperatur auf den Erniedrigungskoëffizienten hat. Trotz des grossen Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit des Phenylthioharnstoffes (0·04) wurde zwischen 0 und 40° kein erheblicher Unterschied gefunden; die Zahlen für Kaliumsulfat sind von 10 zu 10° 0·38, 0·38, 0·39, 0·39, 0·40. Daraus lässt sich mittelst der bekannten Formel von van't Hoff ableiten, dass die Lösungswärme durch den Zusatz des fremden Stoffes nicht geändert wird. Auch dieser Umstand spricht dafür, dass die Änderung der Löslichkeit wesentlich durch den Einfluss des Zusatzes auf das Lösungsmittel, nicht durch einen solchen auf den gelösten Stoff verursacht wird. Welcher Art dieser Einfluss ist, hat sich noch nicht ermitteln lassen, doch mahnt der erhebliche Wert dieses Einflusses zu grosser Vorsicht in der Benutzung der Annahme, dass bei der gleichzeitigen Lösung mehrerer Stoffe in demselben Lösungsmittel die gelösten Stoffe sich so verhalten, als seien sie allein vorhanden. Es sind im Gegenteil fast immer Beeinflussungen vorhanden, deren Betrag auch bei recht verdünnten Lösungen noch sehr merklich ist; eine zehntelnormale Lösung von Kaliumsulfat vermindert die Löslichkeit noch um 4 $^0/_0$ und erst etwa bei $^1/_{50}$-normalen Lösungen wird man sich mit einiger Wahrscheinlichkeit innerhalb eines Prozentes sicher fühlen dürfen.

Vielleicht lassen sich hierzu auch die Versuche von Bodländer[1] erwähnen, welche sich auf die Verminderung der Löslichkeit von Rohr-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 308. 1891.

zucker, Traubenzucker und verschiedenen Salzen in Wasser durch den Zusatz von Äthylalkohol beziehen. Es stellte sich heraus, dass wenn W die in der Volumeinheit der Lösung enthaltene Wassermenge und S die Menge des gelösten Stoffes ist, die Beziehung $W/S^{1/3}$ nahezu konstant bleibt. In einzelnen Fällen sind allerdings Ausnahmen vorhanden, welche durch besondere Hypothesen zu beseitigen versucht wurden.

Von Hollemann und Antusch[1]) ist diese Beziehung geprüft und ungültig befunden worden. Bodländer[2]) hat dann ihre Einwände zu beseitigen gesucht, doch auch betont, dass die Konstanz von $W/S^{1/3}$ nur „in erster Annäherung" giltig sei.

79. **Der Grenzfall.** Ebenso, wie aus den Betrachtungen von S. 786 sich ergeben hatte, dass im Grenzfalle sehr grosser Konzentrationen die Löslichkeit eines festen Stoffes unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und nur von dem Molenbruch abhängt, lässt sich ein entsprechender Schluss für die gemeinsame Wirkung zweier Lösungsmittel ziehen. Jener Satz war nichts als eine andere Formulierung des Gesetzes, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes eines festen Stoffes durch Zusätze, welche in der flüssigen Form löslich sind, im Verhältnis des Molenbruchs erfolgt. Durch den bereits von Blagden[3]) erbrachten Nachweis, dass diese Erniedrigung bei der Anwendung mehrerer Salze gleich der Summe der Teilerniedrigungen ist, wird von unserem Gesichtspunkte aus festgestellt, dass die Löslichkeit in einem gemischten Lösungsmittel (der Summe der beiden Zusätze) sich additiv aus den Löslichkeiten der Bestandteile dieses Gemisches zusammensetzt. Der Satz ist übrigens eine unmittelbare Folgerung des vorher ausgesprochenen; denn wenn die Löslichkeit nur vom Molenbruch abhängt, und von der Natur des Zusatzes unabhängig ist, so kann es auch keine Änderung bewirken, wenn der Zusatz aus verschiedenen Stoffen besteht.

Die Frage, wie ein Gemisch mehrerer Zusätze auf den Schmelzpunkt wirkt, ist in der Folge mehrfach erörtert worden.

80. **Chemische Wirkung in der Lösung.** Wenn der gelöste Stoff in der Lösung eine Veränderung erfährt, so dass ein neuer Stoff aus ihm entsteht, so ist für die Sättigung nicht die Gesamtmenge des festen Stoffes, die in Lösung gegangen ist, massgebend, sondern nur die unverändert gebliebene.

Der erste Ausspruch dieses Grundsatzes ist wohl auf Fernet (**1**, 626)

---

[1]) Rec. Pays-Bas **13**, 273. 1894.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **16**, 729. 1895.

[3]) Phil. Trans. 1788, S. 299. Klassiker Nr. 56, S. 37.

zurückzuführen; seine Fruchtbarkeit für Fragen des chemischen Gleichgewichts hat in allgemeinerer Weise Nernst gezeigt.

In seinen einfacheren und auffälligeren Anwendungen ist dieser Grundsatz jedem Chemiker geläufig, wenn er z. B. die Auflösung der Kreide in Salzsäure auf die Bildung von Chlorcalcium zurückführt. Weil aber in solchen Fällen die eigene Löslichkeit des betreffenden festen Stoffes sehr klein ist, spricht man meist nicht von einer Vermehrung der Löslichkeit, sondern von ihrer Entstehung durch den chemischen Vorgang. Doch ist der Fall, dass ein Stoff von endlicher und leicht zu beobachtender Löslichkeit diese Löslichkeit durch solche Einflüsse vermehrt, von dem ersterwähnten nicht verschieden. Auch solche Fälle sind dem praktischen Chemiker geläufig; ein Beispiel ist die Löslichkeitsvermehrung des Weinsteins durch Säuren.

Das Gesetz, welches diese Vorgänge regelt, giebt über den Zustand gelöster Stoffe manche wichtige Auskunft. Wenn es auch nicht zu bestimmen gestattet, was aus dem gelösten Stoffe geworden ist, so gestattet es doch in solchen Fällen, wo der chemische Vorgang bekannt ist, quantitative Bestimmungen seines Betrages vorzunehmen. Ferner giebt das Massenwirkungsgesetz ein Mittel, zwischen verschiedenen Möglichkeiten zu entscheiden, wenn diese zu verschiedenen Ausdrücken für den Einfluss der Konzentration führen.

81. **Zwei feste Stoffe und eine Flüssigkeit.** Wenn die beiden festen Stoffe und die Flüssigkeit keine neuen Produkte miteinander bilden, so ist das Gleichgewicht, welches sich zwischen ihnen herstellt, von der einfachsten Art. Sind die beiden festen Stoffe sehr wenig löslich, so wird man erwarten, dass sie ihre Löslichkeit auch bei gleichzeitiger Anwesenheit beibehalten, d. h. jeder von ihnen wird sich lösen, als wäre der andere nicht vorhanden. Doch sind schon bei recht geringen Konzentrationen Beeinflussungen der S. 1072 geschilderten Art zu erwarten.

Ist die Löslichkeit grösser, so werden diese Wirkungen stärker eintreten. Das heisst, es wird in den meisten Fällen die Löslichkeit bei Gegenwart des anderen festen Stoffes geringer werden, als sie im reinen Lösungsmittel ist.

Anders wird sich die gegenseitige Beeinflussung gestalten, wenn die beiden festen Stoffe solche Beschaffenheit haben, dass ein jedes von ihnen im flüssigen Zustande dem anderen im festen gegenüber als ein gutes Lösungsmittel angesehen werden kann. Dies tritt z. B. bei chemisch ähnlichen Stoffen, Homologen oder nahverwandten Substitutions-

produkten ein. Dann wird die lösende Wirkung dieser anderen Stoffe zur Geltung kommen, und die gemeinsame Löslichkeit wird zunehmen.

Treten chemische Vorgänge zwischen den beteiligten Stoffen ein, so kommt wieder der Grundsatz zur Geltung, dass das Lösungsgleichgewicht sich immer nur mit den unveränderten Anteilen herstellt, und dass die Anteile, welche irgend eine Änderung in der Lösung erfahren haben, für die Sättigung nicht in Frage kommen.

Die Zahl der Freiheiten ist, wenn man die Dampfphase einrechnet, eine. Daher wird es auch in diesem Falle eine einfache Lösungslinie geben, indem zu jeder Temperatur je ein Wert der Löslichkeit für jeden festen Stoff gehört. Dies Verhalten bleibt dasselbe, ob chemische Vorgänge in der flüssigen Phase eintreten oder nicht.

82. **Darstellung an der ζ-Fläche.** Sind zwei feste Phasen vorhanden, so wird deren Koëxistenz wie früher durch eine Gerade ausgedrückt, welche die beiden zugehörigen Punkte verbindet. Sollen beide feste Phasen mit einer Flüssigkeit im Gleichgewicht sein, so müssen von beiden Punkten an einen und denselben Punkt der Flüssigkeitsfläche Tangenten gelegt sein. Man löst diese Aufgabe, indem man eine Ebene um die Verbindungslinie der beiden festen Stoffe als Axe dreht, bis sie die Fläche berührt. Der Berührungspunkt hat dann die Eigenschaft, dass seine Verbindungslinien mit den Punkten der beiden festen Stoffe Tangenten der Fläche sind.

Im allgemeinen giebt es nur einen solchen Berührungspunkt; es giebt also nur eine Lösung, die mit zwei festen Phasen gleichzeitig im Gleichgewicht steht. Dies folgt auch aus dem Phasengesetz, wenn man die Dampfphase und die Temperaturfreiheit berücksichtigt. Doch ist es möglich, dass bei einer bestimmten Temperatur die Ebene gleichzeitig zwei Berührungspunkte in der Flüssigkeitsfläche infolge einer vorhandenen Falte hat. Dies ist dann bei Anwesenheit einer Dampfphase ein fünffacher Punkt ohne Freiheit, da zwei Flüssigkeiten auftreten.

Führt man die entsprechende Konstruktion an der ζ-Fläche aus, so entsteht eine etwas reichere Gestaltung, wie sich aus Fig. 293 ergiebt. Es ist hier angenommen, dass zwei von den Bestandteilen in fester Gestalt anwesend sind. Dann geht von jedem dieser beiden Punkte ein Berührungskegel aus, und dort, wo die beiden Kegel zum Schnitt kommen, ist der Punkt, durch den beide Tangenten gehen. Hierdurch verschwinden die noch übrigen Teile der beiden Kegel, da oberhalb der Berührungsebene zu liegen kommen; die anderen erhalten. Die ganze Figur ergiebt daher folgende Deutung.

Im Gebiete $\alpha\gamma\beta$ bez. $A\gamma B$ bilden die beiden festen Stoffe mit der Flüssigkeit homogene flüssige Lösungen. Vermehrt man den Bestandteil A, so bleibt ein Teil davon ungelöst, und es entsteht eine Sättigungslinie $\alpha\gamma$ in Bezug auf festes A und im Gebiete $A\alpha\gamma$ sondert sich das Gebilde in eine flüssige Lösung und den festen Stoff A. Das gleiche gilt für den festen Stoff B und das Gebiet $B\beta\gamma$. Im Gebiete $AB\gamma$ endlich entsteht eine konstante flüssige Lösung γ, welcher in wechselnden Verhältnissen die beiden festen Stoffe A und B beigemengt sind.

Fig. 293.

Fig. 294.

Diese Konstruktion gilt, so weit sie möglich ist, d. h. nur, wenn die dreiphasige Berührungsebene unterhalb der Fläche zu liegen kommt. Dazu ist erforderlich, dass die Verbindungsgerade der beiden festen Punkte sich gleichfalls unterhalb der Fläche befindet. Schneidet diese Gerade dagegen die Fläche, bezw. ihre Grenzlinie, so geht sie durch unbeständige Gebiete und tritt daher nicht in die Erscheinung. Dann kommen die beiden Kegel A und B überhaupt nicht zum Schnitt und es giebt (bei der gewählten Temperatur) keine Lösung, neben welcher gleichzeitig festes A und B anwesend ist.

Dies rührt dann daher, dass auf der Grenzlinie AB bereits ein flüssiges Gebiet vorhanden ist, d. h. dass beide feste Stoffe bei gegenseitiger Berührung sich verflüssigen. So verhalten sich die im flüssigen Zustande mischbaren Stoffe bei allen Temperaturen oberhalb der eutektischen, wo jedenfalls eine der festen Phasen verschwindet. Hierbei entsteht noch die Frage nach den Erscheinungen im eutektischen Punkte von A und B. Die Sättigungskegel berühren sich dann eben auf der Linie AB, ihr Berührungspunkt R tritt in diese Linie, wobei das Dreiphasendreieck in eine Gerade zusammengeht, Fig. 294. Alsdann kann nicht nur durch eine geringe Temperaturerhöhung das Gemenge von festem A und B zum Schmelzen gebracht werden, sondern auch durch einen kleinen Zusatz des Stoffes C (oder einer Lösung, welche C enthält).

Die oben erwähnte konstante Lösung γ hat eine besondere Eigenschaft. Denkt man sich aus ihr den Bestandteil C entfernt (etwa durch Verdunsten, wenn A und B nichtflüchtige Stoffe sind und C ein flüchtiges Lösungsmittel), so erhält man ein Gemenge, welches durch Krystallisation aus C nicht zu trennen ist. Denn alle Zustandsänderungen, welche durch Vermehrung oder Verminderung von C hervorgerufen werden können, ändern das Verhältnis von A und B nicht, da sie auf einer durch $C\gamma$ gelegten Geraden verlaufen, wo stets die Proportion $(A):(B) = A\gamma : B\gamma$ besteht, wenn mit (A) und (B) die relativen Mengen dieser beiden Stoffe bezeichnet werden.

Fig. 295.

Dieses Gemenge verhält sich also gegen das Lösungsmittel C, wie sich ein eutektisches Gemisch beim Schmelzen oder ein binäres Flüssigkeitsgemenge mit maximalem oder minimalem Dampfdruck beim Destillieren verhält. Man hat nicht selten in der präparativen Chemie ...Gemenge (namentlich wenn die Stoffe nicht grössere Krystalle ...eitliche Stoffe angesehen, ebenso wie es in jenen anderen

Fällen geschah. Auch das Mittel, sie von reinen Stoffen zu unterscheiden, ist ähnlich. Änderung der Temperatur und noch sicherer Änderung des Lösungsmittels bringt auch eine andere Zusammensetzung des konstanten Krystallisationsgemisches hervor.

Wenig veränderte Verhältnisse werden durch den Umstand eingeführt, dass einer der festen Stoffe eine **Verbindung** ist. Sein Berührungskegel hat dann seine Spitze in einer Prismenseite, und es können zunächst ganz die gleichen Erscheinungen auftreten, wie im vorigen Falle.

Fig. 296.

Nun kann aber auch, was bisher nicht möglich war, der eine Kegel den anderen zum grösseren Teil überdecken, und es entsteht dann der Grundriss Fig. 295. Hier ist Aγv das Gebiet, wo die beiden festen Stoffe, der Bestandteil A und die Verbindung V, mit der konstanten Lösung γ im Gleichgewichte sind. Der Kegel von A ist zum grössten Teil vorhanden, der von V dagegen grösstenteils verschwunden und es giebt nur noch ein kleines Gebiet, wo V neben gesättigter Lösung bestehen kann. Insbesondere hat ein Zusatz der Flüssigkeit zu der festen Verbindung V eine auffallende Wirkung, die man erkennt, wenn man von v eine Gerade nach C zieht. Sie tritt erst in das Dreiphasenfeld vγA, dann in den Kegel A und schliesslich in das Flüssigkeitsfeld C. Das heisst: durch den Zusatz der Flüssigkeit C wird aus V zunächst festes A abgeschieden, während die gesättigte Lösung γ entsteht. Dann verschwindet V, während A übrig bleibt, und es entstehen verschiedene gesättigte Lösungen von A, deren Zusammensetzung sich von γ nach α ändert, und schliesslich geht auch A in Lösung.

Erscheinungen solcher Art sind bekannt; sie treten auf bei Verbindungen, die durch das Lösungsmittel „zersetzt" werden. Ein schon frühzeitig untersuchtes Beispiel ist die durch Wasser zersetzbare Verbindung von Bleijodid mit Jodkalium[1]), deren Verhältnisse bald eingehend beschrieben werden sollen.

[1]) Schreinemakers, Zeitschr. f. ph. Ch. 9, 57. 1892.

Eine andere Art des Schnittes tritt ein, wenn neben der Verbindung V nicht wie bisher angenommen einer ihrer Bestandteile A oder B als feste Phase anwesend ist, sondern der dritte Stoff C. Hierdurch schneiden sich die Grenzlinien der Lösungskegel nicht mehr in einem einzigen Punkte wie bisher, sondern in zweien. Fig. 296 giebt eine Vorstellung hiervon.

Das Neue, was hier auftritt, sind die beiden umgekehrt dachförmig nebeneinander liegenden Dreiphasendreiecke an der Linie vC. In beiden sind die gleichen festen Phasen V und C vorhanden; diese können aber

Fig. 297.

Fig. 298.

nicht nur mit einer bestimmten Lösung im Gleichgewicht sein, sondern es giebt deren zwei, von denen die eine vorwiegend den Stoff A, die andere B enthält. Demgemäss entsteht auch die eine Lösung, wenn man zu einem Gemenge der beiden festen Phasen (die sich gegenseitig nicht verflüssigen) etwas A setzt, und es entsteht die andere beim Zusatz von B.

83. **Zwei feste binäre Verbindungen.** Als zweiten Fall bei binären Verbindungen haben wir die Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass deren zwei v_1 und v_2 so auftreten, dass ihre Kegel sich schneiden.

Das Ergebnis sieht wie Fig. 297 aus und ergiebt somit einen Fall, der dem eben besprochenen ähnlich ist. An die ζ-Fläche lassen sich wieder zwei Ebenen so legen, dass sie durch die Punkte v_1 und v_2 gehen und die ζ-Fläche berühren. Dadurch kommen wieder zwei Dreiphasendreiecke $v_1 v_2 r$ und $v_1 v_2 s$ zu Stande, welche beide zwar dieselben festen Phasen v_1 und v_2, aber verschiedene flüssige, einmal r und das andere Mal s enthalten. Gleichzeitig zerfallen die beiden Lösungskegel der Verbindungen v_1 und v_2 in je zwei getrennte Stücke.

Insgesamt finden wir also folgende Felder vor. Zunächst an BC liegt das der homogenen Lösungen ohne feste Phase. Dann haben wir die Teile des Lösungskegels von v_1, nämlich $v_1 \beta r$ und $v_1 \alpha s$, und ebenso die des Lösungskegels von v_2, nämlich $v_2 \gamma r$ und $v_2 \alpha' s$. Endlich haben wir die zwei Dreiphasendreiecke $v_1 v_2 r$ und $v_1 v_2 s$, wo neben den beiden festen Verbindungen v_1 und v_2 entweder die konstante Lösung r oder die konstante Lösung s anwesend ist.

Der letzte Umstand wird uns später noch mehrfach begegnen. Bei A liegt schliesslich wieder ein Gebiet homogener Lösungen.

Die recht mannigfaltigen Änderungen, welche eintreten, wenn man zu irgend einem bestimmten Gemenge von B und C mehr und mehr A setzt, lassen sich ablesen, wenn man in Fig. 297 von einem entsprechenden Punkte des Randes BC aus eine Gerade nach A zieht und die durchschnittenen Felder der Reihe nach betrachtet.

84. **Eine feste ternäre Verbindung.** Ganz ähnliche Erscheinungen bringt das Auftreten einer ternären Verbindung als feste Phase mit sich. Es kann eine solche mit einem Bestandteil, einer binären, und einer anderen ternären Verbindung gleichzeitig auftreten und dabei ergiebt sich folgendes.

Kommt der Eckkegel des festen Bestandteils mit dem Vollkegel der Verbindung v zum Schnitt, Fig 298, so kann man durch die beiden Punkte A und v wieder nicht nur eine, sondern zwei Ebenen legen, von denen eine die ζ-Fläche rechts, und die andere links berührt. Diese Berührungspunkte sind wie früher identisch mit den Durchschnittspunkten der Grenzkurven für die Löslichkeit der beiden festen Stoffe. Im Grundriss entstehen die beiden nebeneinander liegenden Dreiecke Arv und Asv, und der Kegel A zerfällt in zwei getrennte Stücke $A\beta r$ und $A\gamma s$.

Wir haben demnach zunächst das homogene flüssige Gebiet BC, ferner das der für v gesättigten Lösungen neben festem v in dem Rest des v-Kegels. Weiter die für A gesättigten Lösungen βr und γs neben festem A. Endlich liegen im Dreieck Avr die Gebilde mit festem A und v und mit der konstanten Lösung r, und im Dreieck

Avs die Gebilde mit den gleichen festen Phasen und der von r verschiedenen konstanten Lösung s.

Wir finden hier somit einen ganz ähnlichen Fall wieder, wie er sich uns eben bei zwei binären Verbindungen gezeigt hatte.

Lassen wir nun eine binäre und eine ternäre Verbindung gleichzeitig anwesend sein, so finden wir Verhältnisse, die nicht von denen des vorigen Falles verschieden sind. Der Grundriss Fig. 299 ist demgemäss ohne eingehende Analyse verständlich. Ebenso genügt ein Blick auf Fig. 300, um erkennen zu lassen, dass auch das Zusammentreten zweier ternärer Verbindungen nichts erheblich neues bringt. In allen diesen Fällen treten die zwei voneinander verschiedenen Lösungen auf, welche mit denselben festen Phasen im Gleichgewicht sein können.

Fig. 299.

Fig. 300.

Sie haben stets die Eigenschaft, dass sie die beiden festen Stoffe abscheiden, wenn man sie einzeln herstellt und dann vermischt.

85. **Beispiele.** Bei weitem die meisten Fälle, in welchen die eben besprochenen Verhältnisse geprüft und angewendet worden sind, beziehen sich auf Gleichgewichte, bei denen Ionen beteiligt sind. Da für solche Gleichgewichte ein besonderer Abschnitt dieses Werkes vorbehalten ist, sollen sie hier nicht erörtert werden. Ein Fall, der sich auf Nichtelektrolyte bezieht, ist zuerst von R. Behrend im Lichte des Massenwirkungsgesetzes untersucht worden. Seine ersten[1]) Beobachtungen bezogen sich auf eine Verbindung v, welche beim Zusammenkrystallisieren des bei 118° schmelzenden Benzyläthers des Isoparanitro-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 9, 401. 1892.

benzaldoxims (A) mit dem isomeren p-Nitrobenzyläther des Isobenzaldoxims (B), der bei 106° schmilzt. Der Schmelzpunkt der Doppelverbindung (V) liegt bei 94°.

Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass die Verbindung in alkoholischer Lösung grossenteils dissociiert ist. Dass indessen noch ein Teil innerhalb der Lösung im verbundenen Zustande besteht, wurde dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass der (schwerlöslichste) Stoff A in Gestalt der Doppelverbindung leichter löslich erschien, als in reinem Zustande. Wurde die Annahme gemacht, dass die wirkliche Löslichkeit unverändert blieb, und dass die Vermehrung durch das Entstehen einer entsprechenden Menge der Doppelverbindung verursacht war, so konnte deren Konzentration in der gesättigten Lösung bestimmt werden.

Auf solche Weise liessen sich vermittelst der Analyse der Lösungen die Gesamtmengen der beiden Stoffe A und B, und (da stets feste Verbindung V anwesend war) durch Abzug von deren Löslichkeit die wahre Konzentration von A und B berechnen. Wurden die so gefundenen Zahlen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes berechnet, so ergab sich eine leidlich gute Übereinstimmung.

Auf die Angabe der Zahlenwerte soll hier verzichtet werden, da Behrend später neue Versuchsreihen unter günstigeren experimentellen Bedingungen beigebracht hat.

Zunächst[1]) arbeitete er mit Phenantrenpikrat in Alkohol. Die mit dem Pikrat allein gesättigte Lösung ist etwa zu 0·9 zerfallen, denn eine mit Pikrinsäure, bezw. mit Phenantren gesättigte Lösung nimmt in Berührung mit dem Pikrat etwa zehnmal weniger davon auf, als reiner Alkohol.

Es wurde nun die Löslichkeit des Pikrats in verschiedenen Lösungen bestimmt, welche Phenantren, bezw. Pikrinsäure nicht bis zur Sättigung enthielten, so dass nur die Phasen Pikrat, Lösung und Dampf anwesend waren. Während die Ergebnisse mit dem Gesetz der Massenwirkung übereinstimmten, so lange Pikrinsäure im veränderlichen Überschusse war, ging die Konstante mit wachsender Konzentration des Phenantrens stark in die Höhe. Dies lässt darauf schliessen, dass die wirksame Menge des Phenantrens nicht der Konzentration proportional wächst, sondern langsamer, und die Deutung hiervon ist am ehesten in der Annahme zu suchen, dass das Phenantren in der Lösung teilweise im polymolekularen Zustande vorhanden ist.

Unter dieser Voraussetzung und unter Annahme des Massen-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **10**, 265. 1892.

wirkungsgesetzes kann man umgekehrt die wirksame Menge des Phenantrens in den hierfür konzentrierteren Lösungen berechnen, wenn man die weitere Annahme macht, dass die verdünntesten Lösungen keine merklichen Mengen des kondensierten Stoffes enthalten. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass in diesem Gebiete die Konstante keine Änderungen erfährt.

Da bei den angestellten Versuchen stets Pikrat als feste Phase zugegen war, so ist die Konzentration des nichtzerfallenen Pikrats in der Lösung konstant. Bezeichnet man die Konzentrationen des Phenantrens, der Pikrinsäure und des Pikrats mit p, s und d, so ist in der Gleichung $ps = kd$ die Grösse d konstant, und somit müsste auch das Produkt $ps = K$ konstant sein; es nimmt aber mit wachsendem p zu. Um nun die wirksame Menge p' des Phenantrens zu erhalten, ist nur K für eine kleine Konzentration dieses Stoffes zu berechnen; nach $p' = K/s$ erhält man dann die gesuchten Grössen für die konzentrierteren Lösungen. Aus $p - p' = c$ endlich ergiebt sich die Konzentration des kondensierten Phenantrens. Bei der Ausrechnung stellte sich heraus, dass zwischen c und p' die Beziehung besteht $c/p'^3 = \text{const.}$, so dass weiter geschlossen werden darf, dass das kondensierte Phenantren trimolekular ist.

Dieser Schluss wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Alkohol bestätigt. Während Pikrinsäure bis zu 0·12 Gehalt nur eine geringe Erhöhung des Molekulargewichtes erkennen liess (5·7 %), betrug diese 27 % bei Phenantren. Hier lässt sich wieder eine Gleichgewichtskonstante berechnen, wenn man annimmt, dass nur trimolekulares Phenantren neben dem einfachen vorhanden ist; sei M das gefundene Molekulargewicht, m und 3 m das der beiden Formen und x der Bruchteil des einfachen Phenantrens, der sich polymerisiert hat, so ist $M/m = 1 - x + 3x = 1 + 2x$. Darnach lässt sich x berechnen, und es muss wie früher die Beziehung $c^3/p = \text{const.}$, oder $\frac{x^3}{1 - x} = \text{const.}$ bestehen. Bis auf die verdünntesten Lösungen, bei denen die Versuchsfehler einen überwiegenden Wert annehmen, wurde die Beziehung bestätigt.

Einen einfacheren Fall, bei welchem ausserdem eine Löslichkeit der unzersetzten Doppelverbindung nicht vorhanden ist, untersuchte Behrend[1]) schliesslich am Anthracenpikrat. Hierbei wurden Lösungen mit den Bestandteilen als feste Phasen hergestellt, so dass man in

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 15, 183. 1894.

ihnen für diese je eine konstante Konzentration des unverbundenen Teils annehmen durfte. Der Überschuss der in der Lösung gefundenen Konzentration war dann auf Rechnung der entstandenen Verbindung zu setzen.

Die nachstehende Tabelle giebt die erhaltenen Ergebnisse wieder:

Vers.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Anthracen	0·176	0·190	0·206	0·215	0·228	0·236	0·202	0·180	0·162	0·151	0·149	—
Pikrinsäure	—	1·017	2·071	2·673	3·233	3·469	3·994	5·087	5·843	6·727	7·511	7·452
a	—	0·176	0·176	0·176	0·176	0·183	0·149	0·127	0·109	0·098	0·096	—
s	—	0·999	2·032	2·623	3·166	3·401	3·926	5·019	5·773	6·659	7·445	—
d	—	0·032	0·069	0·089	0·119	0·121	0·121	0·121	0·121	0·121	0·121	—
$\frac{as}{d}$	—	5·5	5·2	5·2	4·7	5·1	4·8	5·3	5·2	5·4	5·9	—

Unter a, s und d stehen die nach Abzug der Löslichkeit der festen Phase sich ergebenden Konzentrationen der unverbundenen Anteile Anthracen, Pikrinsäure und Doppelverbindung. Bei den Versuchen 2 bis 5 war festes Anthracen zugegen, bei 7 bis 11 feste Doppelverbindung, so dass im ersteren Falle a, im letzteren d konstant war. Bei 6 waren beide feste Phasen anwesend und die Konzentration des wirksamen Anthracens hätte 0·176 statt 0·183 betragen sollen. Der Unterschied beruht auf Versuchsfehlern.

Fig. 301.

Um die Löslichkeit des Pikrats, welche unmittelbar wegen der Zersetzung nicht bestimmt werden konnte, zu erfahren, dienen die Versuche 11 und 12, da bei 11 neben Pikrat noch Pikrinsäure als feste Phase anwesend war, während 12 die Löslichkeit der reinen Pikrinsäure angiebt. Der Unterschied der Gehalte an Pikrinsäure giebt die als Pikrat gelöste Menge 0·059, welche 0·105 Pikrat entspricht. Zu gleichem Zwecke dienen die Versuche 1 und 6, aus denen sich das gebundene Anthracen zu 0·060, entsprechend 0·137 Pikrat ergiebt. Beide Zahlen sollten gleich sein; ihr Unterschied weist auf einen einseitigen Fehler des analytischen Verfahrens. Zur Rechnung diente der Mittelwert 0·121.

Bei dem grossen Einfluss der Versuchsfehler kann man die Kon-
anz der untersten Reihe für as/d als genügend ansehen, zumal die
bweichungen keinen Gang zeigen.

86. **Drei feste Phasen.** Drei feste Stoffe bestimmen im ζ-Diagramm
ne Ebene. So lange diese ganz unterhalb der ζ-Fläche für den flüssigen
ustand liegt, ist dieser unbeständig. Durch passende Änderung (im
lgemeinen Erhöhung) der Temperatur kommt schliesslich diese Ebene
ı einem Punkte mit der Fläche in Berührung, so dass bei dieser Tem-
eratur alle drei festen Stoffe mit einer
lüssigkeit, ihrer gemeinsamen Schmelze,
ı Berührung sind. Nehmen wir noch
ampf dazu, so haben wir einen Quin-
ıpelpunkt, da wegen der fünf vorhan-
enen Phasen keine Freiheit mehr besteht.

Steigt die Temperatur noch höher,
durchschneidet die Ebene die ζ-Fläche
nd stellt alsdann nicht mehr die be-
ändigsten Zustände dar. Vielmehr kann
an jetzt aus den drei Punkten der
sten Stoffe Berührungskegel an die
lüssigkeitsfläche legen, die tiefer liegen
s die Ebene und daher beständigere Zu-
ände darstellen. Diese Kegel schneiden
ch paarweise und lassen drei dreiphasige
reiecke entstehen, in denen je zwei
ste Stoffe mit einer Flüssigkeit im
leichgewicht sind; und zwar ist für
des Paar fester Stoffe die Flüssigkeit
nders zusammengesetzt.

Fig. 302.

Fig. 301 giebt einen Überblick der
Fläche und der Feldteilung. Das
ittelgebiet $\alpha\beta\gamma$ stellt eine homogene Flüssigkeit dar; A$\gamma\beta$, B$\alpha\gamma$,
$\alpha\beta$ sind Kegel, in denen je eine feste Phase mit einer Flüssigkeit im
leichgewicht ist, deren Zusammensetzung von α bis β, bezw. bis γ und
bis α variieren kann. In den Feldern ABγ, BCα, CAβ endlich
ehen je zwei feste Phasen mit einer konstanten Flüssigkeit im Gleich-
wicht.

Dieser letzte Fall ist, wie man leicht einsieht, nichts als eine
mplifikation des Falles Fig. 293, S. 1078, indem die dort vorhandenen
erhältnisse sich an der dritten Ecke des Dreiecks wiederholen; ersterer

geht auch bei Temperaturerhöhung in letzteren über. Obwohl drei feste Phasen unter den angenommen Bedingungen möglich sind, treten sie doch nie gleichzeitig auf, sondern es sind höchstens zwei davon anwesend.

Ändert man die Temperatur in solchem Sinne, dass die Stoffe in einander löslicher werden (was meist bei **Erhöhung** eintreten wird), so vergrössert sich das homogene Mittelfeld auf Kosten der heterogenen Gebiete. Fig. 302 und 303 stellen zwei Stufen dieser Entwicklung dar, die wohl ohne Erklärung verständlich sein werden.

Fig. 303.

87. **Vier feste Phasen.** Vier beliebige Punkte liegen im allgemeinen nicht in einer Ebene, sondern bestimmen eine körperliche Ecke, in welcher sich drei Ebenen schneiden, von denen jede drei der vorhandenen Punkte enthält. Diese geometrische Eigenschaft der ζ-Fläche von vier festen Phasen entspricht der Thatsache, dass bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur nur noch drei Freiheiten möglich sind, also die vierte feste Phase eine Überbestimmung enthält. Es wird somit das ganze Dreieck in geradlinig begrenzte Felder zerfallen, von denen jedes ein Gleichgewicht mit dreien von den vier Phasen darstellt. Drei von den festen Phasen können immer als Bestandteile angesehen werden; ihre Punkte liegen daher in den Ecken. Der vierte Punkt kann als binäre Verbindung in einer Seite oder als ternäre in der Mitte liegen; demgemäss entstehen zwei oder vier Felder.

Unter Umständen kann man durch passende Wahl der Temperatur (der Druck hat wenig Einfluss) die vier Punkte in eine Ebene bringen. Dann haben wir, wenn eine Dampfphase angenommen wird, einen nonvarianten Quintupelpunkt; andernfalls kann diese Übergangstemperatur durch den Druck noch etwas verschoben werden.

Fünf feste Phasen bilden einen nonvarianten Punkt, der sehr schwierig zu realisieren sein wird.

88. **Zwei flüssige Phasen und eine feste.** Zwei miteinander in Berührung stehende, wenig mischbare Lösungsmittel mögen von einem bei der Versuchstemperatur festen Stoffe zunächst eine so kleine Menge

enthalten, dass keine Sättigung vorhanden ist. Dann wird sich der gelöste Stoff nach dem Gesetz von Berthelot und Jungfleisch derart zwischen den beiden Lösungsmitteln teilen, dass das Verhältnis ihrer Konzentrationen oder der Teilungskoëffizient konstant ist.

Setzt man nun mehr und mehr von dem festen Stoffe dazu, so gelangt man an einen Punkt, wo eines der Lösungsmittel gesättigt ist und nichts mehr von dem festen Stoffe aufnehmen kann.

Man muss nun behaupten, dass in diesem Augenblicke auch die Sättigung des anderen Lösungsmittels mit dem Stoffe eingetreten ist. Daraus folgt, dass der Teilungskoëffizient gleich dem Verhältnis der Löslichkeit des festen Stoffes in den beiden Lösungsmitteln ist.

Der Beweis dieses Satzes[1]) beruht darauf, dass, wenn er nicht Geltung hätte, ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich wäre. Es muss mit anderen Worten was auf eine Art im Gleichgewicht ist, auf alle Art im Gleichgewicht sein.

Der Satz gilt streng für den eben beschriebenen Zustand, in welchem beide Lösungsmittel miteinander und mit der festen Phase in Berührung sind. Dabei kann noch der Teilungskoëffizient eine Funktion der Konzentration sein, und ferner kann die Löslichkeit in jedem der reinen Lösungsmittel durch die Aufnahme des anderen Lösungsmittels sich ändern. Wenn man also unter Löslichkeit des festen Stoffes die in den reinen Lösungsmitteln versteht, so gilt der Satz nur angenähert, und zwar um so genauer, je weniger die beiden Lösungsmittel ineinander löslich sind. Ebenso wird der bei der Sättigung beobachtete Teilungskoëffizient mit dem für verdünntere Lösungen gefundenen um so näher übereinstimmen, je weniger der feste Stoff löslich ist.

Später ist der Satz von Jakowkin[2]) auch experimentell bewiesen worden, indem er einerseits die Löslichkeit des Jods in verschiedenen Lösungsmitteln unmittelbar bestimmte, andererseits die Teilungskoëffizienten, welche mit der Konzentration etwas veränderlich gefunden wurden, auf die der gesättigten Lösungen extrapolierte. Das Ergebnis ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Löslichkeit des Jods bei 25°		Verhältnis	
		gef.	ber.
in Wasser	0·3387	—	
in Schwefelkohlenstoff	230·0	679	685
in Bromoform	189·6	559	585·5
in Tetrachlormethan	30·33	89·6	89·7

[1]) Ostwald, Lehrb., 1. Aufl. I, 402. 1885.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 18, 590. 1895.

Die Übereinstimmung ist in den beiden letzten Reihen ausgezeichnet. Den kleinen Unterschied beim Schwefelkohlenstoff führt Jakowkin auf die merkliche gegenseitige Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff und Wasser zurück, da die Löslichkeit des Jods in den reinen Lösungsmitteln bestimmt worden war.

89. **Betrachtung der ζ-Fläche.** Es bestehe in der Fläche der chemischen Energie für den flüssigen Zustand der ternären Gemenge eine Falte, deren Spurlinie bka (Fig. 304) sei. Ferner sei F der ζ-Wert für den festen Bestandteil A. Man bewege zur Erzeugung des Eckkegels die Tangente an der ζ-Fläche entlang. Dann wird man bei a auf die Falte stossen, und es schneiden sich dort die beiden Geraden Fa und ab, die Verbindungslinie der beiden entsprechenden Spurpunkte, und bestimmen die Ebene Fab. In a ist die feste Phase F mit der Lösung a im Gleichgewicht; ferner ist a mit b im Gleichgewicht. Folglich muss auch F mit b im Gleichgewicht sein und die Linie Fb muss die ζ-Fläche in b gleichfalls berühren. Von dort ab kann man also den Berührungskegel F weiter führen, bis er an der Seite BC endet.

Fig. 304.

Im Grundriss haben wir in Fig. 304 die gleichen Verhältnisse, nur übersichtlicher. Von dem zweiphasigen Flüssigkeitsfelde ist nur der Teil akb übriggeblieben; ebenso ist der mittlere Teil des Kegels verloren gegangen. Deren Stelle nimmt das Dreiphasendreieck Aab ein, in welchem der feste Stoff gleichzeitig mit den beiden mischbaren Lösungen a und b im Gleichgewicht ist. Dies ist die allgemeine Darstellung des im vorigen Abschnitt erörterten Falles.

Die beiden Lösungen a und b sind konstant für alle Gemenge innerhalb des Dreiecks Aab und ändern sich nur noch mit der Temperatur und dem Drucke. Wie aus der Entwicklung hervorgeht, sind a, b immer entsprechende Punkte auf der Spurlinie der zweiphasigen Flüssigkeiten.

Setzt man also zunehmende Mengen des festen Stoffes A zu einem

Gemenge von B und C, das sich in zwei flüssige Phasen geschieden hat, so bilden sich zunächst Lösungen, die für A ungesättigt sind: A „verteilt" sich zwischen B und C. Bei zunehmender Menge von A bleibt dieses endlich ungelöst und die Lösungen haben die Zusammensetzung a und b. Weiteres A lässt diesen Zustand ungeändert.

Bei der vorangegangenen Darstellung war angenommen worden, dass die vorhandene Falte eine Mittelfalte sei, die nirgend an eine der Grenzlinien heranreicht. Geben wir diese Einschränkung auf, so können zwei Möglichkeiten eintreten. Entweder geht die Falte an den gegenüberliegenden Rand, oder an einen anliegenden. Der erste Fall wird durch den Grundriss Fig. 305 dargestellt, und unterscheidet sich offenbar nicht erheblich von den früher erörterten. Der dem zweiten Falle entsprechende Grundriss ist in Fig. 306 angegeben. Die Deutung ist ganz der früheren ähnlich und wir haben dieselben Bestandteile des Feldes, nur etwas anders geordnet. Demgemäss treten abgeänderte Reihenfolgen der verschiedenen Phasen beim Zusatz des einen oder anderen Bestandteils auf, welche der Leser aus Fig. 306 unmittelbar ablesen kann.

Fig. 305.

Fig. 306.

Bezüglich der experimentellen Bedeutung der besprochenen Fälle ist noch folgendes zu bemerken.

Der ersterwähnte Fall, Fig. 304, ist ein Ausdruck der Voraussetzung, dass von den drei Bestandteilen zwei, nämlich B und C flüssig sind, während A fest ist. B und C lösen sich in allen Verhältnissen, werden aber durch Zusatz von A dahin gebracht, sich teilweise zu

entmischen. Derartige Fälle sind seit langer Zeit bekannt; so weiss man, dass die Lösungen von Alkohol in Wasser zwar in allen Verhältnissen erfolgen kann, dass aber durch Zusatz gewisser Salze, z. B. Kaliumkarbonat, eine Bildung zweier Flüssigkeitsschichten eintritt. In gleicher Weise wirken Ammonium- und Mangansulfat u. s. w. In allen diesen Fällen kommt es somit nur zur Bildung einer Mittelfalte und die nicht mischbaren Lösungen gehen durch einen kritischen Lösungspunkt in die mischbaren über.

Auch im dritten Falle, Fig. 306, ist die Voraussetzung gemacht, dass die beiden Flüssigkeiten B und C sich in allen Verhältnissen lösen. Während aber der feste Stoff A mit C eine gewöhnliche gesättigte Lösung giebt, so tritt dies mit B zwar ein, wenn wenig B vorhanden ist; mit mehr B entsteht aber ein zweiphasiges Flüssigkeitsgebilde, das erst bei viel B wieder in eine Lösung übergeht. Diese Verhältnisse werden etwa durch die Kombination A = Phenol, B = Wasser, C = Alkohol dargestellt.

Im zweiten Falle, Fig. 305, endlich sind die beiden Flüssigkeiten B und C als nur teilweise ineinander löslich angenommen, während der feste Bestandteil C in jeder der Flüssigkeiten löslich sein soll. Dieser Fall ist offenbar sehr häufig, da man jedem Paare teilweise mischbarer Flüssigkeiten unbegrenzt viele festen Stoffe von der geforderten Eigenschaft zuordnen kann.

Man kann ferner nach den Fällen fragen, wo nicht wie bisher einer der Bestandteile als feste Phase auftritt, sondern eine binäre oder ternäre Verbindung. Indessen ergeben diese Voraussetzungen so wenig Besonderes, dass die Zeichnung der entsprechenden Grundrisse dem Leser überlassen werden kann.

90. **Ein Grenzfall.** Wir können wieder nach den einfachen Gesetzen fragen, welche auftreten, wenn einer der Stoffe in so geringem Verhältnis vorhanden ist, dass man ihn als in verdünnter Lösung befindlich ansehen darf. Es sollen die Flüssigkeiten A und B, welche einander nur teilweise lösen, soweit abgekühlt werden, bis eine von ihnen (es sei A) in fester Gestalt sich ausscheidet. Wir haben dann ein binäres Gleichgewicht aus zwei flüssigen und einer festen Phase neben Dampf (S. 864), also einen nonvarianten Punkt.

Setzen wir nun einen dritten Stoff C in geringer Menge hinzu, so wird sein Einfluss davon abhängen, wie er sich zwischen den beiden Flüssigkeiten verteilt. Geht er ganz in A über, so muss die Temperatur erniedrigt werden, damit festes A neben der Lösung im Gleichgewicht ist, und zwar beträgt diese Erniedrigung (annähernd) ebensoviel, als wäre B gar nicht vorhanden, da sich die Einflüsse der beiden

in A gelösten Stoffe B und C addieren, falls nur, wie vorausgesetzt, beider Konzentration gering ist.

Geht dagegen C ganz in B über, so muss umgekehrt die Temperatur **erhöht** werden. Denn durch die Auflösung von C in B ist der Dampfdruck von B im Verhältnis des Molenbruchs vermindert, und damit ist die Notwendigkeit gegeben, dass auch die Löslichkeit von B in allen Lösungsmitteln in gleichem Verhältnis geringer wird [1]).

Dieser Schluss ist von Nernst [2]) gezogen und experimentell bestätigt worden. Er brachte in das Gefäss eines Beckmannschen Gefrierapparates gewogene Mengen von reinem Äther und Wasser und bestimmte die Erstarrungstemperatur. Dann wurden Stoffe zugefügt, die nicht in Wasser, aber leicht in Äther löslich sind, z. B. Benzol, und der Gefrierpunkt wurde neu bestimmt; die erwartete Erhöhung trat ein.

Zur Berechnung kann die Konzentration des Äthers in Wasser der Temperaturerniedrigung proportional gesetzt werden; die Konzentrationsverminderung aber ist proportional dem Molenbruch. Sind also n Mole des Stoffes in N Molen Äther gelöst, und ist die Gefriertemperatur bei reinem Äther gleich t_0, bei der Lösung gleich t, so gilt die Proportion $\frac{t - t_0}{t_0} = \frac{n}{N + n}$ oder angenähert $= \frac{n}{N}$. Ersetzt man die Mole durch die Gewichte g und die Molekulargewichte m, so ist $n = \frac{g}{m}$ und $N = \frac{G}{M}$, woraus $\frac{t - t_0}{t} = \frac{g}{m} \cdot \frac{M}{G}$ und daher das unbekannte Molekulargewicht des gelösten Stoffes

$$m = \frac{g M t_0}{G (t - t_0)}$$

folgt. Die Gleichung ist der gewöhnlichen Gefrierpunktsgleichung ganz ähnlich, nur dass hier eine Erhöhung statt der Erniedrigung eintritt.

Hierbei ist die Voraussetzung gemacht, dass die Löslichkeit des Äthers in Wasser nicht von der Temperatur abhängt. Dies ist nicht der Fall, da Äther sich in Wasser unter Erwärmung auflöst; die Löslichkeit muss also mit steigender Temperatur abnehmen, und dadurch wird die Erhöhung grösser, als sie wegen der Löslichkeitsverminderung allein sein sollte.

---

[1]) Man kann die Frage aufwerfen, welches die Bedingung ist, dass weder eine Erhöhung noch eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes eintritt. Die Antwort ist, dass hierfür der Teilungskoëffizient von C zwischen A und B gleich Eins sein muss. Der Beweis ist leicht zu führen und mag dem Leser überlassen bleiben.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 16. 1890.

Um die erforderliche Korrektur zu berechnen, setzen wir die Löslichkeit des Äthers aus der Lösung bei der Gefriertemperatur gleich p′ und die des reinen Äthers bei derselben Temperatur gleich p. Der Gefrierpunkt der gesättigten Ätherlösung sei t_0, die Gefrierpunktserhöhung Δ. Nun können wir zwischen t_0 und $t_0 + \Delta$ einen Kreisprozess ausführen, bei welchem die Konzentration des Äthers umkehrbar von p′ auf p gebracht wird; die dazu erforderliche Arbeit ist für ein Mol Äther gleich $\frac{p - p'}{p} RT$ und die bethätigte Wärmemenge werde Q genannt; dann ist nach dem zweiten Hauptsatze $\frac{p - p'}{p} RT : Q = \Delta : T_0$.

Um nun Q zu berechnen, bedenken wir, dass beim Herausschaffen des Wassers für die Konzentrationsvermehrung im Gleichgewicht mit Eis dies Wasser in Eis umgewandelt wird; gleichzeitig wird ein Mol Äther aus seiner Lösung entfernt. Sind auf ein Mol Äther s g Wasser vorhanden, und ist λ die Schmelzwärme von 1 g Wasser, so ist die Erstarrungswärme des Wassers gleich λs. Diese muss noch um die Lösungswärme l von einem Mol Äther vermindert werden, so dass die Gleichung lautet:

$$\frac{p - p'}{p} RT_0 = (\lambda s - l) \frac{\Delta}{T_0}.$$

Nun ist (I, 760) $\lambda = \frac{RT_0^2}{t_0 s}$; eliminiert man RT_0^2 und vernachlässigt das Glied zweiter Ordnung $\frac{\Delta l}{s\lambda}$, so folgt

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} = \frac{\Delta}{t_0 - \Delta} = \frac{t_0 - t}{t}\left(1 - \frac{l}{s\lambda}\right)$$

oder

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{M t_0}{t - t_0} \cdot \frac{s\lambda}{s\lambda - l}.$$

Bei der Anwendung der Formel hat man darauf zu achten, dass ein Teil des Äthers in das Wasser geht, und nur der Rest als Lösungsmittel wirkt; es sind in 100 ccm Lösung 14·4 g Äther enthalten. Aus den Versuchen ergab sich die Konstante der „molekularen" Gefrierpunktserhöhung zu 306, während aus der Formel ohne Korrektionsglied 285 folgt. Der Unterschied würde durch eine Lösungswärme des Äthers von 15 K erklärt werden.

Da durch die Ausscheidung des Eises nur Gefrierpunktsänderungen zweiter Ordnung entstehen (die dem Eise entsprechende geringe Menge Äther wird der Hauptmenge zugeführt), so stellen sich die Temperaturen sehr scharf ein und bleiben lange konstant. Die Versuche ergaben daher recht gute Werte für die Molekulargewichte, so für

Benzol (M = 78) 78, 82, 82; für Naphtalin (M = 128) 130, 131; für Jod indessen (M = 254) 239, 280.

Ähnlich fielen Versuche mit Äthylacetat aus, doch ist dieser Stoff viel schwerer rein darzustellen.

In einer späteren Notiz[1]) wird eine für die praktische Anwendung zweckmässige Ausführungsform des Verfahrens beschrieben; man nimmt ziemlich viel Äther (20 ccm) und wenig Wasser (5 ccm); der Äther wird vorher vielfach mit kleinen Mengen Wasser ausgeschüttelt, um ihn von leichter löslichen Beimengungen zu befreien. Die Gefriertemperatur des Wassers bei Gegenwart von Äther ist — 3·82°. Der Apparat ist gegen die Verdunstung des Äthers zu schützen, indem man für den Rührer eine Röhre als Führung vorsieht. Die auf solche Weise zu erhaltenden Zahlen sind etwa von gleicher Ordnung der Genauigkeit, wie unmittelbare Molekulargewichtsbestimmungen aus Gefrierpunkten, da der geringere Betrag der Temperaturänderungen durch die grössere Schärfe der Einstellung ausgeglichen wird.

91. **Zwei flüssige und zwei feste Phasen.** Wenn die Ebene des Dreiphasendreiecks, welches zwei flüssige Phasen neben einer festen darstellt, infolge passender Wahl von Temperatur und Druck den Punkt einer zweiten festen Phase in sich aufnimmt, so ist ein entsprechendes Gleichgewicht möglich, das durch Zulassung einer Dampfphase nonvariant wird. Da von diesem Dreieck keine Seite und nur eine Ecke an den Rand des Grundrisses gelangen kann, so muss eine von den beiden festen Phasen notwendig eine ternäre Verbindung sein.

92. **Drei flüssige Phasen und eine feste.** Wenn der Punkt, der die chemische Energie eines festen Stoffes darstellt, in die Ebene fällt, welche durch die drei Punkte eines dreiphasigen Flüssigkeitsgemenges geht, so besteht zwischen beiden Gleichgewicht, und man erhält (unter Mitwirkung einer Dampfphase) einen nonvarianten Punkt. Dies ist im allgemeinen durch passende Wahl der Temperatur ausführbar.

Indessen ergiebt sich aus dieser Betrachtung die Notwendigkeit, dass die feste Phase, um mit dem Dreieck in Berührung zu kommen, jedenfalls eine ternäre Verbindung sein muss. Denn da sich das Dreiphasendreieck nicht bis zum Rande oder gar bis in eine Ecke erstrecken kann, so sind Bestandteile oder binäre Verbindungen ausgeschlossen.

Vier flüssige Phasen kommen erfahrungsgemäss nicht vor. Versucht man einen Grundriss zu entwerfen, in welchem sie auftreten, so

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 573. 1890.

gelangt man entweder auf die Voraussetzung binärer Gemenge mit drei flüssigen Phasen oder auf geometrische Unmöglichkeiten.

Ausser diesem Falle kann man noch den einfacheren betrachten, wo die feste Phase nicht gleichzeitig mit allen drei flüssigen im Gleichgewicht ist, sondern mit einer oder höchstens zweien. Es handelt sich dann nicht mehr um einen nonvarianten Punkt, sondern um Lösungslinien, die von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängen.

Die Eigentümlichkeiten dieses Falles schliessen sich unmittelbar an die S. 1090 geschilderten mit zwei flüssigen Phasen. Wie dort durch das Auftreten einer zweiten Flüssigkeit der Lösungskegel der festen Phase in zwei getrennte Stücke gespalten wird, so erfolgt hier eine Spaltung in drei Stücke, indem der Lösungskegel das Dreieck der drei flüssigen Phasen gleichsam vor sich her schiebt. Fig. 307 lässt sich unter diesem Gesichtspunkte leicht verstehen; $\alpha \beta \gamma$ sind die drei flüssigen Phasen, $A a_1 a_2$, $A b_1 b_2$, $A c_1 c_2$ die drei Stücke vom Lösungskegel des festen Bestandteils A.

Fig. 307.

Die verwickelteren Fälle, dass mehrere feste Phasen auftreten, oder dass statt eines Bestandteils eine binäre oder ternäre Verbindung in fester Form erscheint, sollen hier nicht erörtert werden.

93. Übersicht. Versucht man, aus der Gesamtheit der bisherigen Ergebnisse das Allgemeine zu entnehmen, so ergiebt sich folgende Charakteristik der möglichen Felder, in welche der Grundriss zerfallen kann.

A. Einphasige Felder[1]) können nur Flüssigkeitsfelder sein. Denn feste Stoffe sind nach der Voraussetzung von bestimmter Zusammensetzung und können daher nur durch Punkte, nicht durch Felder dargestellt sein. Solche einphasige Flüssigkeitsfelder enden entweder an den Seiten des Grundrisses, oder sie sind durch Grenzkurven gegen andere Felder abgeschlossen. Geradlinige Begrenzungen gegen andere Felder sind nicht möglich.

B. Zweiphasige Felder stellen entweder die Koëxistenz zweier

[1]) Die Dampfphase ist hier wie früher nicht eingerechnet.

Reihen von Flüssigkeiten oder die eines festen Stoffes mit einer Reihe von Flüssigkeiten dar. Zwei feste Phasen können nur durch eine Gerade dargestellt sein, welche die beiden Punkte verbindet, die ihre Zusammensetzung ausdrücken.

a. Felder, welche zwei Flüssigkeiten darstellen, sind durch zwei Grenzkurven abgeschlossen. Diese Grenzkurven können sich entweder unmittelbar vereinigen, S. 1044, Fig. 275a, oder durch eine Gerade begrenzt sein, b. oder endlich durch zwei Gerade begrenzt sein. c. Im ersten Falle enthalten sie zwei kritische Punkte, im zweiten einen, im dritten keinen. Kritische Punkte treten dort auf, wo sich zwei Grenzkurven unmittelbar vereinigen, daher ist die Summe der Grenzgeraden und der kritischen Punkte immer zwei.

Die beiden Grenzkurven haben die Beschaffenheit, dass jedem Punkte der einen ein Punkt der anderen entspricht, indem die durch entsprechende Punkte dargestellten Lösungen mit einander im Gleichgewicht sind. Alle Felder, welche zwei Flüssigkeiten darstellen, lassen sich daher mit stetig auf einander folgenden Verbindungslinien je zweier entsprechender Punkte erfüllen.

Die beiden Grenzkurven müssen ihrer Natur nach im Inneren des Grundrisses liegen. Dagegen können die vorhandenen Geraden mit Seiten des Grundrisses zusammenfallen, müssen es aber nicht. Ein Feld vom Typus Fig. 275a kann natürlich nur im Inneren des Grundrisses liegen.

b. Felder, welche einen festen Stoff im Gleichgewicht mit einer Reihe von Flüssigkeiten darstellen, sind durch zwei sich schneidende Gerade und eine Grenzkurve abgeschlossen. Die beiden Geraden schneiden sich in dem Punkte, der den festen Stoff darstellt, und können alle Winkel bis 360° bilden. Ist der feste Stoff einer der Bestandteile, so ist der grösste Wert des Winkels 60°, ist er eine binäre Verbindung 180° und ist er eine ternäre 360°. Jede Gerade, welche von dem Punkte des festen Stoffes zu einem Punkte der Grenzkurve gezogen wird, stellt ein mögliches Gleichgewicht zwischem dem festen Stoffe und einer Lösung dar. Ein solches Feld ist daher von einem Büschel Gerader erfüllt, dessen Mittelpunkt durch den festen Stoff gegeben ist. Man kann es sich aus einem Zweiflüssigkeitsfelde der Form Fig. 275c entstanden denken, indem eine der Grenzkurven auf einen Punkt zusammenschrumpft.

Man kann es daher einem binären Felde alsbald ansehen, ob es zwei Flüssigkeiten oder eine Flüssigkeit und einen festen Stoff darstellt; im ersten Falle enthält es zwei Grenzkurven, im anderen nur eine.

C. Dreiphasige Felder sind immer durch drei Gerade begrenzt, werden also durch geradseitige Dreiecke gebildet und enthalten keine Grenzkurve.

Da die dreiphasigen Felder das Gleichgewicht dreier Phasen von bestimmter Zusammensetzung darstellen, so kann es sich sowohl um drei feste Phasen, wie um zwei feste und eine flüssige, zwei flüssige und eine feste oder endlich drei flüssige handeln.

Die Deutung der Ecken eines solchen Dreiecks ergiebt sich aus den Linien, die ausserdem daselbst zusammentreffen. Sind es lauter Gerade, so stellt der Punkt eine feste Phase vor. Nach dem stöchiometrischen Grundgesetz müssen sich die zugehörigen Molenbrüche dann immer durch ganze Zahlen ausdrücken lassen. Wird dagegen der Punkt durch den Durchschnitt zweier Grenzkurven bestimmt, so handelt es sich um eine Flüssigkeit. Die ersten Punkte sind unabhängig von der Temperatur, die anderen verändern sich mit ihr.

94. **Die Temperaturflächen und -linien.** Die bisherigen Erwähnungen des Temperatureinflusses beschränkten sich darauf, den Zusammenhang der verschiedenen Formen klar zu machen, in welche die Felder durch stetige Übergänge gelangen können, da solche Übergänge durch Veränderung der Temperatur in einem oder dem anderen Sinne bewirkt werden. Wir treten nun an die Aufgabe heran, den gesamten Einfluss der Temperatur auf die ternären Gleichgewichte in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie dies bei den binären vermittelst der Lösungslinien geschehen war.

Setzen wir zu solchem Zwecke eine Reihe von Grundrissen nach einer senkrecht zu ihrer Ebene stehenden Temperaturaxe zusammen, so werden sich die verschiedenen Feldgrenzen zu Flächen entwickeln, welche innerhalb des entstehenden dreiseitigen Prismas Platz finden, und deren Gesamtheit den Einfluss der Temperatur auf die vorhandenen Gleichgewichte darstellt.

Was zunächst den Einfluss der Temperatur auf die festen Phasen anlangt, so ist deren Zusammensetzung unabhängig von ihr, und die Punkte solcher Phasen gehen daher einfach in Gerade über, welche den Prismenaxen parallel sind.

Alle Grenzkurven dagegen, welche die Zusammensetzung flüssiger Phasen darstellen, die mit anderen (festen oder flüssigen) im Gleichgewichte stehen, werden durch die Temperatur beeinflusst. Sie bilden daher im „Temperaturprisma" doppelt gekrümmte Flächen, welche sich zwar hauptsächlich in der Richtung der Temperaturaxe erstrecken, aber im übrigen sehr mannigfaltige Formen haben können.

Die geraden Grenzlinien der Felder, welche koëxistierende Phasen verbinden, müssen auch bei Veränderung der Temperatur Gerade bleiben. Aus ihnen entstehen also Regelflächen, deren Erzeugende der Grundrissebene immer parallel bleiben.

Die durch den Durchschnitt der Grenzkurven mit einander und mit Geraden entstehenden Punkte, welche Phasen von bestimmter Zusammensetzung in dreiphasigen Gleichgewichten darstellen, werden ihre Koordinaten somit gleichfalls im allgemeinen mit veränderter Temperatur verändern. Dies drückt sich in unserem Prisma dadurch aus, dass die aus den Grenzkurven entstandenen „Grenzflächen" sich im allgemeinen nicht in senkrechten Geraden schneiden, sondern einfach oder doppelt gekrümmte Durchschnittslinien geben werden.

Durch die bisher geschilderten Veränderungen werden zwar die Feldteilungen des Grundrisses gegen einander verschoben, es entstehen aber keine neuen Felder. Wir können aber ferner nach den Regeln für das Erscheinen und Verschwinden von Phasen durch Temperaturänderung fragen. Da wir die Betrachtung der Dampfphase zunächst ausschliessen wollen, so haben wir nur zwei Arten solcher Änderungen: Schmelzen und Erstarren, und Trennung und Vereinigung flüssiger Phasen.

Die Schmelzung einer flüssigen Phase, die nur aus einem Bestandteile besteht, deren Punkt also in einer Ecke des Grundrisses liegt, erfolgt, nachdem sich das Feld fest-flüssig, welches diesen Punkt umgiebt, immer enger zusammengezogen hat, im Augenblicke wo es verschwindet. Dies ist ein Ausdruck dafür, dass der Stoff A bei der Annäherung an seinen Schmelzpunkt immer löslicher in der flüssigen Phase wird, und beim Schmelzpunkt selbst sich mit ihr homogen mischt.

Fig. 308.

Im Temperaturprisma Fig. 308 stellt sich dieser Vorgang durch eine Fläche dar, die sich der Kante AT immer mehr nähert und sie endlich schneidet. Das Schneiden erfolgt unter einem endlichen Winkel, der durch die molekulare Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Stoffes, d. h. durch seinen Schmelzpunkt und seine Schmelzwärme gegeben ist. Da diese Erniedrigung bei kleinen Mengen des zugesetzten Stoffes von seiner Natur unabhängig ist, so folgt, dass in der Nähe des Schmelzpunktes die Grenzkurve

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Fig. 309.   Fig. 310.

zusammen, dass an der Prismenfläche ABT die Fig. 146, S. 815 entsteht, welche für das Schmelzen einer binären Verbindung typisch ist. Es nähern sich also die beiden Sättigungspunkte auf der Linie AB dergestalt, dass die von ihnen beschriebenen Linien im Schmelzpunkte stetig in einander übergehen, Fig. 309.

Über die weitere Gestalt der Fläche giebt die Überlegung Auskunft, dass durch Zusatz des fremden Stoffes C zu der Verbindung eine Schmelzpunkterniedrigung hervorgebracht werden muss, die den gewöhnlichen Gesetzen folgt. Die entsprechende Linie ist also (annähernd) eine Gerade, welche im Schmelzpunkte die B-Ebene unter einem bestimmten Winkel schneidet. Daraus ergiebt sich, dass die Gesamtgestalt

[1] Ausnahmen können eintreten, wenn sich in der Flüssigkeit Verbindungen bilden.

dieser Schmelzfläche ungefähr erhalten wird, wenn man von einem Kegel ein Stück durch eine Ebene, die nicht durch die Spitze des Kegels geht, abschneidet.

Haben wir schliesslich eine ternäre Verbindung, so liegt der Schmelzpunkt innerhalb des Prismas. Die Form der Schmelzfläche ist ungefähr die eines Rotationsparaboloids, Fig. 310. Dies ergiebt sich einerseits aus dem Umstande, dass die isothermen Grenzkurven den Punkt der festen Verbindung umkreisen. Andererseits kann der Gipfel der Temperaturfläche nicht spitz sein, sondern muss etwa eine Form haben, wie ein Pol eines Eies, weil die reine Schmelze der Verbindung aus den drei Bestandteilen A, B und C besteht, und daher jeder mögliche Zusatz kein „fremder“ Stoff ist. Es müssen mit anderen Worten alle Vertikalschnitte durch die Temperaturfläche die Gestalt haben, wie die Schmelzpunktslinie einer binären Verbindung (S. 815).

Die geschilderten Flächen stellen nun die vollständigen Temperaturflächen für die Gleichgewichte fest-flüssig nach der Seite der höheren Temperaturen dar. Nach unten werden diese Flächen im allgemeinen dadurch abgegrenzt, dass sie sich gegenseitig durchschneiden. Dadurch gelangen die eingeschlossenen Teile der Flächen in das Gebiet der Unbeständigkeit und kommen für stabile Gleichgewichte nicht mehr in Betracht. Werden die vorhandenen Verschiedenheiten in der Art dieses gegenseitigen Durchschnittes untersucht, so sind damit die Elemente gegeben, aus denen sich die ternären Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen zusammensetzen.

Um aber die vorhandenen Möglichkeiten zu erschöpfen, müssen erst noch die Temperaturflächen für die Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen erörtert werden.

95. **Die Temperaturfläche flüssig-flüssig.** Die Grenzkurven für das Gleichgewicht zweier flüssiger Phasen liessen sich auf drei verschiedene Typen zurückführen, deren stetiger Zusammenhang sich aber bei der Betrachtung der Temperaturfläche herausstellt. Gehen wir von einer Temperatur vollkommener Mischbarkeit der drei Bestandteile abwärts, so ist die allgemeinste Annahme die, dass innerhalb des Prismas bei einer bestimmten Temperatur, der kritischen, die Scheidung in zwei flüssige Phasen eintritt. Die späteren Isothermen haben dann die Gestalt Fig. 263 l, S. 1032, d. h. sie bilden geschlossene Linien, die die Projektion des kritischen Punktes umkreisen, und sich zunächst um so mehr erweitern, je tiefer die Temperatur sinkt.

Die typische Gestalt der Temperaturfläche flüssig-flüssig ist demnach ganz ähnlich der der Schmelzfläche einer ternären Verbindung,

Fig. 310, S. 1100. Sie unterscheidet sich von dieser wesentlich dadurch, dass sie durch zwei Meridianlinien in zwei Teile gespalten wird, welche sich Punkt für Punkt entsprechen. Die Meridianlinien stellen den Ort der beiden kritischen Punkte dar, welche an geschlossenen Grenzkurven auftreten.

Diese paraboloidförmige Fläche wird durch das dreiseitige Coordinatenprisma begrenzt, und jede parallel der Basis gelegte Ebene ergiebt einen Grundriss mit der zugehörigen isothermen Grenzkurve. Man überzeugt sich leicht, dass je nach der Lage des Paraboloids im Prisma und der Isothermenebene die verschiedenen Typen der Grenzkurve für die Gleichgewichte flüssig-flüssig erhalten werden. Die Zeichnungen Fig. 311 und Fig. 312 machen diese Verhältnisse alsbald ohne Worte klar.

Fig. [illegible]

Fig. 312.

[illegible] Temperatur die ge[illegible] [illegible] des höchsten [illegible] dass aber später Verschiebungen [illegible] teilweise Durchschneidung der [illegible] Isothermen eintreten [illegible] der Grenzkurven [illegible] kritischen Punktes führt. Die [illegible] Ellipsoids, von dem [illegible] liegen kann, der dann keine [illegible]

[illegible] Unterschied zu bemerken, der [illegible] untere kritische Punkt innerhalb [illegible] ist, oder ausserhalb desselben, d. h. [illegible] Gemisch, an dem bei der höchsten

bez. tiefsten Temperatur die kritischen Erscheinungen beobachtet werden können, ein binäres, denn der Durchschnitt der Temperaturfläche mit der betreffenden Prismenseite stellt nichts dar, als die binäre Lösungslinie der beiden entsprechenden Bestandteile, und in diesem Durchschnitte findet sich die höchste kritische Temperatur.

In dem ersten Falle dagegen haben wir es mit einem höchsten kritischen Punkte an einem ternären Gemisch oder einem kritischen Punkte dritter Ordnung zu thun, der für die ternären Gleichgewichte dieselbe Bedeutung hat, wie der kritische Lösungspunkt für die binären.

Ein solcher Fall wurde von Schreinemakers[1]) bei Phenol, Wasser und Aceton beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb 92° sind diese drei Stoffe in allen Verhältnissen mischbar; bei 92° liegt ein kritischer Punkt dritter Ordnung mit der Zusammensetzung 0·59 Wasser, 0·12 Aceton und 0·29 Phenol.

Unterhalb dieser Temperatur umkreisen die Isothermen der Zweiflüssigkeitsgebiete diesen Punkt, bis sie schliesslich bei 68°, der kritischen Temperatur Wasser-Phenol, die Seite WPh berühren. Von dort ab sind die Isothermen ungeschlossen, Fig. 313.

Fig. 313.

Von dem kritischen Punkte dritter Ordnung gehen zwei kritische Linien aus, welche die kritischen Punkte zweiter Ordnung der Isothermen zusammenfassen. Da der eine kritische Punkt der Isothermen, welche die Seite WPh berührt, in diesem Berührungspunkt liegt, indem er mit dem des Paares Wasser-Phenol zusammenfällt, so ist der ungefähre Verlauf der einen kritischen Linie gegeben. Über den der anderen lässt sich nichts allgemeines sagen.

Die allgemeine Gestalt der Temperaturfläche ist in dem eben besprochenen ersten Falle wie erwähnt der Schmelzfläche einer ternären festen Verbindung ähnlich, während im anderen Falle eine Ähnlichkeit mit der Schmelztemperaturfläche einer binären Verbindung besteht. Aus naheliegenden Gründen hat die Schmelztemperaturfläche eines festen Bestandteils im Falle flüssig-flüssig kein Analogon.

96. **Drei flüssige Phasen bei veränderlicher Temperatur.** Als einfachsten Fall der Isotherme für drei flüssige Phasen kann man die

[1]) …hr f. ph. Ch. 33, 78. 1900.

kleeblattähnliche Figur 273, S. 1042 annehmen, deren einspringende Winkel die Zusammensetzung der drei koëxistierenden flüssigen Phasen angeben. Bei steigender Temperatur wird wegen zunehmender Löslichkeit der Bestandteile in einander im allgemeinen eine Verkleinerung des Feldes eintreten. Schliesslich werden aber nicht notwendig alle drei Phasen gleichzeitig sich zu einer vereinigen, sondern es kann zunächst eine der Phasen verschwinden, so dass ein Gebilde mit zwei Flüssigkeiten nachbleibt, und dieses wird dann bei irgend einer höheren Temperatur in das einphasige Gebilde übergehen.

Hieraus folgt, dass die entsprechende Temperaturfläche nach oben ebenso ausgehen wird, wie die Fläche mit zwei flüssigen Phasen, nämlich in Gestalt eines Gewölbes mit runder Kuppel, Fig. 311, S. 1102. Dagegen wird dies Gewölbe in seinem unteren Teile den oben erwähnten kleeblattförmigen Durchschnitt haben. Das heisst: es sind hier in der Gewölbewand Falten ausgebildet, die im wesentlichen nach oben gerichtet verlaufen und sich dort, wo die dritte flüssige Phase verschwindet, in bestimmter Weise ausglätten.

Fig. 314.

Diese Ausglättung kann nun auf zweierlei Weise erfolgen. Der Übergang ist nämlich dadurch gekennzeichnet, dass das Dreieck, welches die Koëxistenz der drei Phasen darstellt, in eine Gerade übergeht, welche die gleichzeitigen zwei Phasen angiebt. Eine solche Umwandlung kann aber entweder so erfolgen, dass beim Schmälerwerden des Dreiecks eine der Ecken innerhalb der Gegenseite verschwindet, oder so, dass zwei Ecken zusammenfallen. Den ersten Fall stellt Fig. 314 dar; die drei Falten müssen, um die gemachte Voraussetzung zu erfüllen, gleichzeitig enden und zwar müssen die drei Faltenpunkte nicht nur in gleicher Höhe, sondern ausserdem in einer Geraden liegen, so dass die Temperaturfläche an dieser Stelle in eine Regelfläche mit horizontaler Erzeugenden übergeht. Gleichzeitig muss das Temperaturgewölbe in dieser Höhe enden, weil die Temperatur ein Maximum (bez. Minimum) wird, wenn eine Phase sich als Summe zweier anderer koëxistenter Phasen darstellen lässt (S. 128). Ich bin nicht ganz sicher, ob ein derartiger Fall physisch möglich ist.

Im zweiten Falle müssen zwei von den drei Falten in einem

gemeinsamen Faltenpunkte zusammentreffen, Fig. 315, während die dritte Falte frei in gleicher Höhe endet. Dieser Fall scheint der typische zu sein.

Die in die Gewölbe hineingezeichneten Dreiphasendreiecke werden die eintretenden Übergänge deutlich machen.

Solange drei flüssige Phasen bestehen, sind auch drei kritische Linien vorhanden, die den geometrischen Ort der drei kritischen Punkte auf der Temperaturfläche darstellen. Bei der gleichen Temperatur, wo die dritte Phase verschwindet, und mit ihr die Falte, endet auch eine der kritischen Linien, da fernerhin nur zwei kritische Punkte in der geschlossenen Isotherme der zweiphasigen Gebilde vorhanden sind.

97. **Feste Phasen.** Es bleibt noch übrig, die Temperaturflächen der Gleichgewichte zwischen lauter festen Phasen anzugeben. Da die Temperaturlinien der einzelnen festen Stoffe Gerade sind, die der Temperaturaxe parallel laufen, und die Koëxistenz je zweier fester Phasen durch die Verbindungslinie der betreffenden Punkte im Grundriss dargestellt wird, so sind die Temperaturflächen für die Koëxistenz zweier fester Phasen rechteckige Ebenen, die auf dem Grundriss senkrecht stehen. Bestehen drei feste Phasen neben einander, so bilden die Temperaturflächen ein dreiseitiges gerades Prisma.

Fig. 315.

98. **Zusammengesetzte Temperaturflächen.** Aus den geschilderten Elementen bauen sich nun die Temperaturflächen der Gebilde aus drei Bestandteilen auf, indem sich je nach den vorhandenen Verhältnissen solche Flächen in mannigfaltigen Zusammenstellungen ausbilden. Nach der Seite der niedrigen Temperaturen enden diese Flächen immer in Gestalt prismatischer Zellen, die nur gelegentlich durch das Auftreten eines Umwandlungspunktes eine Änderung erleiden. Diese besteht darin, dass zwei neben einander liegende dreiseitige Prismen durch eine dem Grundriss parallele Ebene mit vier festen Phasen abgeschlossen werden, worauf die bisherige gemeinsame Grenzebene verschwindet, und durch eine andere ersetzt wird, welche die anderen Kanten des durch die beiden dreiseitigen Prismen gebildeten vierseitigen Prismas verbindet.

Nach oben entwickeln sich die verschiedenen Flächen fest-flüssig

[illegible] kommen.

Da jedes Gewölbe die Koexistenz je zweier Phasen, von denen [illegible] eine flüssig ist, darstellt, so sind die Durchschnittslinien zweier Gewölbe der Ausdruck für die Koexistenz von dreien Phasen, [illegible] mindestens eine Phase flüssig. Diese Durchschnittslinien sind im allgemeinen Linien doppelter Krümmung, die je nach der Gestalt der Gewölbe und der Weise des Durchschnittes sehr verschieden aus[fallen] können. Es giebt nach den beteiligten Phasen drei Arten, nämlich f[est]-fest-flüssig, fest-flüssig-flüssig und flüssig-flüssig-flüssig.

Die Linien fest-fest-flüssig entstehen durch den Durchschnitt zwe[ier] Schmelzflächen und können nach Analogie der Verhältnisse bei binä[ren] Gleichgewichten (S. 876) in eutektische Linien und Knicklinien un[ter]schieden werden. Ihre Eigenthümlichkeiten gehen aus folgendem her[vor].

Die eutektischen Linien entstehen, wenn sich zwei Gewölbe [so] schneiden, dass sich zwischen ihnen ein Thal bildet, dessen Seitenwä[nde] beiderseits ansteigen. Während die Thalwände die Gleichgewichte einer festen Phase mit der Flüssigkeit bei verschiedener Tempera[tur] und Zusammensetzung zeigen, giebt die Thalsohle oder eutektische Li[nie] die tiefsten Temperaturen an, bei welchen jede dieser festen Pha[sen] neben Flüssigkeit von einem gewissen Gehalt am dritten Bestandteil[1] [be]stehen kann.

Die einfachsten Verhältnisse erhalten wir, wenn die festen Pha[sen] aus den reinen Bestandteilen bestehen, und sich im flüssigen Z[u]stande in allen Verhältnissen mischen. Dann sind die Temperatu[r]flächen annähernd Ebenen, welche die Kanten nach innen absteige[nd] durchschneiden. Sie bilden paarweise je eine eutektische Linie und d[ie] drei eutektischen Linien laufen nach der Mitte zu einem ternär[en] eutektischen Punkte zusammen, der die tiefste Temperatur darstel[lt], bei welcher alle drei festen Stoffe mit Flüssigkeit in Berührung steh[en].

[1] Der dritte Bestandteil ist der, welcher zu einem Gemenge der beiden fest[en] Phasen zugefügt werden muss, damit die Zusammensetzung der Flüssigkeit [er]reicht wird.

können. Fig. 316 giebt eine schematische Darstellung dieser Verhältnisse.

Zunächst bildet jedes der drei Paare der Bestandteile A, B und C Gleichgewichte, die zu je einem binären eutektischen Punkte führen; sie seien im Dreieck Fig. 316 durch K_1, K_2, K_3 bezeichnet. Setzt man nun zu dem eutektischen Gemisch AB etwas C hinzu, so wird die Temperatur weiter sinken und etwas festes A und B in Lösung gehen. Dies braucht nicht in demselben Verhältnis zu sein, wie die Stoffe im eutektischen Gemisch enthalten sind; doch wird die Zusammensetzung in Bezug auf diese Bestandteile um so weniger von der des eutektischen Gemisches abweichen, je weniger C zugefügt worden ist. Geht man in solcher Weise durch Zufügung von C weiter und trägt Sorge, dass immer festes A und B anwesend ist, so wird die Reihe der ternären für A und B gesättigten Lösungen durch die eutektische Linie K_3K dargestellt sein. Dies geht solange weiter, bis die Lösung auch in Bezug auf festes C gesättigt ist; dann ist der dreifache eutektische Punkt K erreicht.

Fig. 316.

Von der Linie AC und dem eutektischen Punkte K_2 des binären Gleichgewichts AC aus kann man ganz die gleiche Reihe von Zustandsänderungen durch Zusatz von B vornehmen. Man erhält gleichfalls eine eutektische Linie K_2K für die Gleichgewichte mit festem A und C, die in einem eutektischen Punkte enden, wo auch der zugefügte Stoff B im festen Zustande neben der Flüssigkeit bestehen kann. Dieser Punkt muss mit dem zuerst gefundenen notwendig übereinstimmen, denn es handelt sich um dasselbe Gleichgewicht von festem A, B und C mit einer ternären Flüssigkeit. Dasselbe gilt für den dritten Stoff.

Lässt man eine ternäre Flüssigkeit von irgend welcher Zusammensetzung erkalten, so wird sich zunächst der Bestandteil ausscheiden, der in Bezug auf die Zusammensetzung im eutektischen Punkte im grösseren Überschuss ist. Da in der nachbleibenden Flüssigkeit die beiden anderen Bestandteile ihr Verhältnis beibehalten, so bewegt sich der Punkt längs einer Geraden weiter, die durch die Ecke des Dreiecks gelegt ist, welche den sich ausscheidenden Stoff darstellt. Dadurch gelangt die Zusammensetzung auf eine der eutektischen Linien. Ist diese erreicht und wird Überkaltung durch Keime vermieden, so scheiden sich nunmehr zwei Bestand-

teile im festen Zustande aus, und die Zusammensetzung der Flüssigkeit verfolgt bei weiterer, langsamer verlaufender Abkühlung die entsprechende eutektische Linie, welche im ternären eutektischen Punkte endet, wo die Temperatur weiterhin konstant wird.

Die Verhältnisse dreifacher eutektischer Gemische sind bereits von Guthrie richtig eingesehen worden, nachdem er für die binären die angemessene Auffassung angenommen hatte. Insbesondere hat er sich überzeugt, dass ein dreifacher eutektischer Punkt immer niedriger liegt als jeder der binären eutektischen Punkte zwischen den Bestandteilen. Die von ihm versprochene[1] eingehende Mitteilung ist indessen ausgeblieben.

Fig. 317.

Einen vollständig durchgearbeiteten Fall hat später G. Charpy[2] geliefert, der die Legierungen von Wismut, Blei und Zinn untersuchte. Seine Ergebnisse sind in Fig. 317 übersichtlich dargestellt. Die Zeichnung giebt die Projektion des Temperaturprismas auf seine Basis. Um die wirkliche Lage der Flächen im Raume erkennen zu lassen, sind gleichzeitig die Projektionen der Lösungsisothermen für Abstände von je 25° eingetragen. Man erkennt die drei eutektischen Linien $K_1 K$

[1] Phil. Mag. 17, 465. 1884.
[2] Compt. rend. 126, 1569. 1898.

K_2K und K_3K, die sich von den binären eutektischen Punkten K_1, K_2 und K_3 nach dem ternären eutektischen Punkt K begeben. Die Schmelzpunkte und die Zusammensetzung der binären und der tertiären eutektischen Legierungen sind:

Reine Metalle.	Binäre eut. Leg.		Ternäre eut. Leg.	
Sn 232°	Bi : Pb 0·55 : 0·45	127°	Bi : Pb : Sn 0·52 : 0·32 : 0·16	96°
Bi 268°	Pb : Sn 0·375 : 0·625	182°		
Pb 325°	Sn : Bi 0·415 : 0·585	133°		

Die Zahlen stellen Gewichtsverhältnisse dar, nicht Molenbrüche.

Aus dem Verlauf der Isothermen sieht man, dass die Löslichkeit des Wismuts und Bleis in den Gemengen der beiden anderen Metalle kleiner ist, als sich unter der Annahme proportionaler Beeinflussung berechnet, denn die Isothermen sind gegen die entsprechende Ecke convex. Dagegen können Gemenge von Wismut und Blei mehr Zinn lösen, als die beiden Metalle einzeln genommen.

99. **Eutektische Linien bei Verbindungen.** Der eben beschriebene Typus der eutektischen Linien kommt immer zustande, wenn es sich um die Durchschnitte der Schmelzflächen fester Bestandteile handelt; er kann sich aber ändern, wenn Verbindungen als feste Phasen auftreten. Die zugehörigen halben, bez. ganzen Gewölbe ermöglichen Schnittlinien, die ein Maximum haben, und dadurch werden die Verhältnisse etwas verwickelter. Sei KK_1K_2 eine derartige eutektische Linie, Fig. 318t, so sieht man, dass sie die allgemeine Gestalt der Lösungslinie einer Verbindung in einem binären Gleichgewicht (Fig. 146, S. 815) hat. Während sie für die benachbarten Thalseiten immer noch ein relatives Minimum darstellt, verläuft sie nicht in einem Sinne auf- oder absteigend, sondern erreicht einen höchsten Punkt K, von dem aus sie wieder abfällt.

Fig. 318.

Dieser höchste Punkt der eutektischen Linie ist dadurch gekennzeichnet, dass in ihm die Schmelze durch den Schmelz- oder Erstarrungsvorgang nicht in ihrer Zusammensetzung geändert werden kann. Es müssen also beim Schmelzen die beiden festen Phasen in solchem Verhältnis flüssig werden, dass dadurch gerade die Zusammensetzung der Flüssigkeit erzeugt wird, oder es muss umgekehrt die Flüssigkeit gerade n den beiden festen Phasen erstarren, ohne eine anders zusammenge-

Fig. 310, S. 1100. Sie unterscheidet sich von dieser wesentlich dadurcb dass sie durch zwei Meridianlinien in zwei Teile gespalten wird, welch sich Punkt für Punkt entsprechen. Die Meridianlinien stellen den Or der beiden kritischen Punkte dar, welche an geschlossenen Grenzkurve auftreten.

Diese paraboloidförmige Fläche wird durch das dreiseitige Coordinatenprisma begrenzt, und jede parallel der Basis gelegte Ebene ergieb einen Grundriss mit der zugehörigen isothermen Grenzkurve. Ma überzeugt sich leicht, dass je nach der Lage des Paraboloids im Prism und der Isothermenebene die verschiedenen Typen der Grenzkurve fü die Gleichgewichte flüssig-flüssig erhalten werden. Die Zeichnungen Fig. 311 und Fig. 312 machen diese Verhältnisse alsbald ohne Worte klar.

Fig. 311.

Fig. 312.

Es ist zu betonen, dass bei abnehmender Temperatur die geschlossenen Grenzkurven zwar zunächst die Projektion des höchsten kritischen Punktes umkreisen werden, dass aber später Verschiebungen eintreten können, so dass nicht nur eine teilweise Durchschneidung der verschiedenen auf die gleiche Ebene projicierten Isothermen eintreten kann, sondern sogar eine allgemeine Verkleinerung der Grenzkurven die zu der Entstehung eines unteren kritischen Punktes führt. Die Gesamtfläche hat dann etwa die Gestalt eines Ellipsoids, von dem oft ein Teil ausserhalb des Coordinatenprismas liegen kann, der dann keine physische Bedeutung hat.

Auch wird es nützlich sein, einen Unterschied zu bemerken, der sich ergiebt, je nachdem der obere, bez. untere kritische Punkt innerhalb des Coordinatenprismas liegt, also reell ist, oder ausserhalb desselben, d. h. nicht existiert. Im zweiten Falle ist das Gemisch, an dem bei der höchsten

bez. tiefsten Temperatur die kritischen Erscheinungen beobachtet werden können, ein binäres, denn der Durchschnitt der Temperaturfläche mit der betreffenden Prismenseite stellt nichts dar, als die binäre Lösungslinie der beiden entsprechenden Bestandteile, und in diesem Durchschnitte findet sich die höchste kritische Temperatur.

In dem ersten Falle dagegen haben wir es mit einem höchsten kritischen Punkte an einem ternären Gemisch oder einem kritischen Punkte dritter Ordnung zu thun, der für die ternären Gleichgewichte dieselbe Bedeutung hat, wie der kritische Lösungspunkt für die binären.

Ein solcher Fall wurde von Schreinemakers[1]) bei Phenol, Wasser und Aceton beobachtet. Bei Temperaturen oberhalb 92° sind diese drei Stoffe in allen Verhältnissen mischbar; bei 92° liegt ein kritischer Punkt dritter Ordnung mit der Zusammensetzung 0·59 Wasser, 0·12 Aceton und 0·29 Phenol.

Unterhalb dieser Temperatur umkreisen die Isothermen der Zweiflüssigkeitsgebiete diesen Punkt, bis sie schliesslich bei 68°, der kritischen Temperatur Wasser-Phenol, die Seite WPh berühren. Von dort ab sind die Isothermen ungeschlossen, Fig. 313.

Fig. 313.

Von dem kritischen Punkte dritter Ordnung gehen zwei kritische Linien aus, welche die kritischen Punkte zweiter Ordnung der Isothermen zusammenfassen. Da der eine kritische Punkt der Isothermen, welche die Seite WPh berührt, in diesem Berührungspunkt liegt, indem er mit dem des Paares Wasser-Phenol zusammenfällt, so ist der ungefähre Verlauf der einen kritischen Linie gegeben. Über den der anderen lässt sich nichts allgemeines sagen.

Die allgemeine Gestalt der Temperaturfläche ist in dem eben besprochenen ersten Falle wie erwähnt der Schmelzfläche einer ternären festen Verbindung ähnlich, während im anderen Falle eine Ähnlichkeit mit der Schmelztemperaturfläche einer binären Verbindung besteht. Aus naheliegenden Gründen hat die Schmelztemperaturfläche eines festen Bestandteils im Falle flüssig-flüssig kein Analogon.

96. **Drei flüssige Phasen bei veränderlicher Temperatur.** Als einfachsten Fall der Isotherme für drei flüssige Phasen kann man die

[1]) Ztschr. f. ph. Ch. **33**, 78. 1900.

kleeblattähnliche Figur 273, S. 1042 annehmen, deren einspring Winkel die Zusammensetzung der drei koëxistierenden flüssigen Ph angeben. Bei steigender Temperatur wird wegen zunehmender Lösl keit der Bestandteile in einander im allgemeinen eine Verkleinerung Feldes eintreten. Schliesslich werden aber nicht notwendig alle drei Ph gleichzeitig sich zu einer vereinigen, sondern es kann zunächst eine Phasen verschwinden, so dass ein Gebilde mit zwei Flüssigkeiten n bleibt, und dieses wird dann bei irgend einer höheren Temperatu das einphasige Gebilde übergehen.

Hieraus folgt, dass die entsprechende Temperaturfläche nach o ebenso ausgehen wird, wie die Fläche mit zwei flüssigen Phasen, n lich in Gestalt eines Gewölbes mit runder Kuppel, Fig. 311, S. 1 Dagegen wird dies Gewölbe in seinem unteren Teile den oben erwäh kleeblattförmigen Durchschnitt haben. Das heisst: es sind hier in Gewölbewand Falten ausgebildet, die im wesentlichen nach oben geric verlaufen und sich dort, wo die dritte flüssige Phase verschwindet, bestimmter Weise ausglätten.

Fig. 314.

Diese Ausglättung kann auf zweierlei Weise erfolgen. Übergang ist nämlich dadurch gek zeichnet, dass das Dreieck, wel die Koëxistenz der drei Phasen d stellt, in eine Gerade übergeht, we die gleichzeitigen zwei Phasen giebt. Eine solche Umwandlung k aber entweder so erfolgen, beim Schmälerwerden des Drei eine der Ecken innerhalb der Ge seite verschwindet, oder so, zwei Ecken zusammenfallen. Den ersten Fall stellt Fig. 314 dar; drei Falten müssen, um die gemachte Voraussetzung zu erfüllen, gle zeitig enden und zwar müssen die drei Faltenpunkte nicht nur gleicher Höhe, sondern ausserdem in einer Geraden liegen, so dass Temperaturfläche an dieser Stelle in eine Regelfläche mit horizont Erzeugenden übergeht. Gleichzeitig muss das Temperaturgewölbe dieser Höhe enden, weil die Temperatur ein Maximum (bez. Minim wird, wenn eine Phase sich als Summe zweier anderer koëxiste Phasen darstellen lässt (S. 128). Ich bin nicht ganz sicher, ob derartiger Fall physisch möglich ist.

Im zweiten Falle müssen zwei von den drei Falten in ei

gemeinsamen Faltenpunkte zusammentreffen, Fig. 315, während die dritte Falte frei in gleicher Höhe endet. Dieser Fall scheint der typische zu sein.

Die in die Gewölbe hineingezeichneten Dreiphasendreiecke werden die eintretenden Übergänge deutlich machen.

Solange drei flüssige Phasen bestehen, sind auch drei kritische Linien vorhanden, die den geometrischen Ort der drei kritischen Punkte auf der Temperaturfläche darstellen. Bei der gleichen Temperatur, wo die dritte Phase verschwindet, und mit ihr die Falte, endet auch eine der kritischen Linien, da fernerhin nur zwei kritische Punkte in der geschlossenen Isotherme der zweiphasigen Gebilde vorhanden sind.

97. **Feste Phasen.** Es bleibt noch übrig, die Temperaturflächen der Gleichgewichte zwischen lauter festen Phasen anzugeben. Da die Temperaturlinien der einzelnen festen Stoffe Gerade sind, die der Temperaturaxe parallel laufen, und die Koëxistenz je zweier fester Phasen durch die Verbindungslinie der betreffenden Punkte im Grundriss dargestellt wird, so sind die Temperaturflächen für die Koëxistenz zweier fester Phasen rechteckige Ebenen, die auf dem Grundriss senkrecht stehen. Bestehen drei feste Phasen neben einander, so bilden die Temperaturflächen ein dreiseitiges gerades Prisma.

Fig. 315.

98. **Zusammengesetzte Temperaturflächen.** Aus den geschilderten Elementen bauen sich nun die Temperaturflächen der Gebilde aus drei Bestandteilen auf, indem sich je nach den vorhandenen Verhältnissen solche Flächen in mannigfaltigen Zusammenstellungen ausbilden. Nach der Seite der niedrigen Temperaturen enden diese Flächen immer in Gestalt prismatischer Zellen, die nur gelegentlich durch das Auftreten eines Umwandlungspunktes eine Änderung erleiden. Diese besteht darin, dass zwei neben einander liegende dreiseitige Prismen durch eine dem Grundriss parallele Ebene mit vier festen Phasen abgeschlossen werden, worauf die bisherige gemeinsame Grenzebene verschwindet, und durch eine andere ersetzt wird, welche die anderen Kanten des durch die beiden dreiseitigen Prismen gebildeten vierseitigen Prismas verbindet. Nach oben entwickeln sich die verschiedenen Flächen fest-flüssig

und flüssig-flüssig, deren Gestalt im allgemeinen (
Liegt deren oberster Punkt innerhalb des Prismas
ausgebildet; ausserdem laufen halbe Gewölbe na
und Sechstelgewölbe nach den Kanten des Hauptpr
wölbe scheidet die wärmeren Gebiete, in denen da
gene Flüssigkeit ist, von den kälteren, in denen
kommen.

Da jedes Gewölbe die Koëxistenz je zweier Pl
nigstens eine flüssig ist, darstellt, so sind die I
zweier Gewölbe der Ausdruck für die Koëxistenz
zwei benachbarte Gewölbe je eine übereinstimmende l
hier ist wenigstens eine Phase flüssig. Diese Du
im allgemeinen Linien doppelter Krümmung, die
der Gewölbe und der Weise des Durchschnittes se
können. Es giebt nach den beteiligten Phasen dre
fest-flüssig, fest-flüssig-flüssig und flüssig-flüssig-f

Die Linien fest-fest-flüssig entstehen durch de
Schmelzflächen und können nach Analogie der Ve
Gleichgewichten (S. 876) in eutektische Linien u
schieden werden. Ihre Eigenthümlichkeiten gehen
Die eutektischen Linien entstehen, wenn si
schneiden, dass sich zwischen ihnen ein Thal bilde
beiderseits ansteigen. Während die Thalwände d
einer festen Phase mit der Flüssigkeit bei versc
und Zusammensetzung zeigen, giebt die Thalsohle c
die tiefsten Temperaturen an, bei welchen jede
neben Flüssigkeit von einem gewissen Gehalt am dri
stehen kann.

Die einfachsten Verhältnisse erhalten wir, we
aus den reinen Bestandteilen bestehen, und si
stande in allen Verhältnissen mischen. Dann si
flächen annähernd Ebenen, welche die Kanten n
durchschneiden. Sie bilden paarweise je eine eute
drei eutektischen Linien laufen nach der Mitte
eutektischen Punkte zusammen, der die tiefste
bei welcher die drei festen Stoffe mit Flüssigkeit

[1]) Der dritte Bestandteil ist der, welcher zu einem Ge
Phasen zugefügt werden muss, damit die Zusammensetz
reicht wird.

können. Fig. 316 giebt eine schematische Darstellung dieser Verhältnisse.

Zunächst bildet jedes der drei Paare der Bestandteile A, B und C Gleichgewichte, die zu je einem binären eutektischen Punkte führen; sie seien im Dreieck Fig. 316 durch K_1, K_2, K_3 bezeichnet. Setzt man nun zu dem eutektischen Gemisch AB etwas C hinzu, so wird die Temperatur weiter sinken und etwas festes A und B in Lösung gehen. Dies braucht nicht in demselben Verhältnis zu sein, wie die Stoffe im eutektischen Gemisch enthalten sind; doch wird die Zusammensetzung in Bezug auf diese Bestandteile um so weniger von der des eutektischen Gemisches abweichen, je weniger C zugefügt worden ist. Geht man in solcher Weise durch Zufügung von C weiter und trägt Sorge, dass immer festes A und B anwesend ist, so wird die Reihe der ternären für A und B gesättigten Lösungen durch die eutektische Linie K_3K dargestellt sein. Dies geht solange weiter, bis die Lösung auch in Bezug auf festes C gesättigt ist; dann ist der dreifache eutektische Punkt K erreicht.

Fig. 316.

Von der Linie AC und dem eutektischen Punkte K_2 des binären Gleichgewichts AC aus kann man ganz die gleiche Reihe von Zustandsänderungen durch Zusatz von B vornehmen. Man erhält gleichfalls eine eutektische Linie K_2K für die Gleichgewichte mit festem A und C, die in einem eutektischen Punkte enden, wo auch der zugefügte Stoff B im festen Zustande neben der Flüssigkeit bestehen kann. Dieser Punkt muss mit dem zuerst gefundenen notwendig übereinstimmen, denn es handelt sich um dasselbe Gleichgewicht von festem A, B und C mit einer ternären Flüssigkeit. Dasselbe gilt für den dritten Stoff.

Lässt man eine ternäre Flüssigkeit von irgend welcher Zusammensetzung erkalten, so wird sich zunächst der Bestandteil ausscheiden, der in Bezug auf die Zusammensetzung im eutektischen Punkte im grösseren Überschuss ist. Da in der nachbleibenden Flüssigkeit die beiden anderen Bestandteile ihr Verhältnis beibehalten, so bewegt sich der Punkt längs einer Geraden weiter, die durch die Ecke des Dreiecks gelegt ist, welche den sich ausscheidenden Stoff darstellt. Dadurch gelangt die Zusammensetzung auf eine der eutektischen Linien. Ist diese erreicht und wird Überkaltung durch Keime vermieden, so scheiden sich nunmehr zwei Bestand-

teile im festen Zustande aus, und die Zusammensetzung der Flüssigkeit verfolgt bei weiterer, langsamer verlaufender Abkühlung die entsprechende eutektische Linie, welche im ternären eutektischen Punkte endet, wo die Temperatur weiterhin konstant wird.

Die Verhältnisse dreifacher eutektischer Gemische sind bereits von Guthrie richtig eingesehen worden, nachdem er für die binären die angemessene Auffassung angenommen hatte. Insbesondere hat er sich überzeugt, dass ein dreifacher eutektischer Punkt immer niedriger liegt, als jeder der binären eutektischen Punkte zwischen den Bestandteilen. Die von ihm versprochene[1] eingehende Mitteilung ist indessen ausgeblieben.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

K_2K und K_3K, die sich von den binären eutektischen Punkten K_1, K_2 und K_3 nach dem ternären eutektischen Punkt K begeben. Die Schmelzpunkte und die Zusammensetzung der binären und der tertiären eutektischen Legierungen sind:

Reine Metalle.	Binäre eut. Leg.		Ternäre eut. Leg.	
Sn 232°	Bi : Pb 0·55 : 0·45	127°	Bi : Pb : Sn 0·52 : 0·32 : 0·16	96°
Bi 268°	Pb : Sn 0·375 : 0·625	182°		
Pb 325°	Sn : Bi 0·415 : 0·585	133°		

Die Zahlen stellen Gewichtsverhältnisse dar, nicht Molenbrüche.

Aus dem Verlauf der Isothermen sieht man, dass die Löslichkeit des Wismuts und Bleis in den Gemengen der beiden anderen Metalle kleiner ist, als sich unter der Annahme proportionaler Beeinflussung berechnet, denn die Isothermen sind gegen die entsprechende Ecke convex. Dagegen können Gemenge von Wismut und Blei mehr Zinn lösen, als die beiden Metalle einzeln genommen.

99. **Eutektische Linien bei Verbindungen.** Der eben beschriebene Typus der eutektischen Linien kommt immer zustande, wenn es sich um die Durchschnitte der Schmelzflächen fester Bestandteile handelt; er kann sich aber ändern, wenn Verbindungen als feste Phasen auftreten. Die zugehörigen halben, bez. ganzen Gewölbe ermöglichen Schnittlinien, die ein Maximum haben, und dadurch werden die Verhältnisse etwas verwickelter. Sei KK_1K_2 eine derartige eutektische Linie, Fig. 318t, so sieht man, dass sie die allgemeine Gestalt der Lösungslinie einer Verbindung in einem binären Gleichgewicht (Fig. 146, S. 815) hat. Während sie für die benachbarten Thalseiten immer noch ein relatives Minimum darstellt, verläuft sie nicht in einem Sinne auf- oder absteigend, sondern erreicht einen höchsten Punkt K, von dem aus sie wieder abfällt.

K
K_2
K_1

Fig. 318.

Dieser höchste Punkt der eutektischen Linie ist dadurch gekennzeichnet, dass in ihm die Schmelze durch den Schmelz- oder Erstarrungsvorgang nicht in ihrer Zusammensetzung geändert werden kann. Es müssen also beim Schmelzen die beiden festen Phasen in solchem Verhältnis flüssig werden, dass dadurch gerade die Zusammensetzung der [illegible]it erzeugt wird, oder es muss umgekehrt die Flüssigkeit gerade [illegible]n Phasen erstarren, ohne eine anders zusammenge-

[illegible] Minimum zu [illegible]. Daraus folgt, dass dieser Punkt in [illegible] auf der geraden gelegen sein muss, welche die beiden Punkte der festen Phasen mit einander verbindet.

Der Beweis für den eben ausgesprochenen Satz, welcher von W. Gibbs[1] herrührt, ist derselbe, wie der für den entsprechenden Satz der Destillation von Flüssigkeitsgemischen, dass bei einem Maximum oder Minimum des Dampfdruckes Dampf und Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung haben müssen.

[illegible]. **Äussere und innere Durchschnitte.** Zwei Temperaturflächen brauchen sich nicht notwendig so zu schneiden, dass zwischen ihnen ein Thal entsteht; sie können sich auch so schneiden, dass sich beide im gleichen Sinne senken, wie etwa sich eine Schutthalde an ein Bergmassiv schliesst. Fig. 519 veranschaulicht diese Art des Durchschnittes. Sie steht zu der eutektischen Linie in demselben Verhältnis wie bei binären Gleichgewichten der Knickpunkt (S. [illegible]) zum eutektischen Punkt und soll daher eine Knicklinie heissen.

Fig. 519.

Während eine eutektische Linie zustande kommt, wenn zwei Temperaturflächen gegen einander zusammenrücken, bis sie sich schneiden, kommt eine Knicklinie zustande, wenn eine Fläche zuerst sich ganz im Inneren der anderen befunden hat und herauszutreten beginnt. Roozeboom hat daher die erste Art des Durchschnittes die äussere, die zweite die innere genannt.

Eine Knicklinie ist wie eine eutektische der Ort des Gleichgewichts zweier konstanter fester Phasen mit einer flüssigen Phase von wechselnder Zusammensetzung. Während aber bei Temperaturerniedrigung in der eutektischen Linie alles erstarrt und bei Erwärmung sich alles verflüssigt, wechseln hier die beiden festen Phasen auf Kosten eines Teils der Flüssigkeit. Es ist ganz derselbe Unterschied, wie zwischen eutektischen Punkten und Knickpunkten (S. [illegible]).

Aus der Entstehungsbedingung einer Knicklinie ergiebt sich, dass sie nie zwischen zwei unabhängigen Bestandteilen zustande kommen kann, sondern dass mindestens eine der beiden festen Phasen eine Verbindung sein muss. Sonst besteht keine Möglichkeit, die Voraussetzung

[1] Thermodyn. Studien S. 119. Leipzig, 1892.

zu erfüllen, dass bei gewissen Temperaturen die eine Grenzkurve ganz von der anderen umschlossen ist. Auch dies stimmt mit dem einfacheren Falle bei binären Gleichgewichten.

Während beim Durchschnitt einer der Schmelzflächen eines festen Bestandteils und einer Verbindung Knicklinien entstehen, welche sich stets senken, bezw. heben, so können sich die Flächen zweier binärer Verbindungen aus gleichen Bestandteilen so schneiden, dass die Knicklinie ein Maximum oder Minimum erhält. Dann treten dieselben Gesetzmässigkeiten ein, wie sie für die Maximalpunkte der eutektischen Linien ausgesprochen worden sind. Nur lässt sich hier die flüssige Phase nicht aus beiden festen zusammensetzen, sondern eine feste Phase aus der anderen und der Flüssigkeit.

Eine besondere Eigentümlichkeit der Knicklinien ist, dass sowohl

Fig. 320.

solche mit einem Maximum wie solche mit einem Minimum vorkommen können. Ebenso sind solche mit zwei einsinnigen Knicken möglich. Fig. 320 zeigt dies ohne weitere Auseinandersetzungen. Eutektische Linien können nur ein Maximum haben.

101. **Ternäre Verbindungen** sind durch die Eigentümlichkeit ausgezeichnet, dass sie eine geschlossene Linie geben können, die in ihrem oberen Teil eine eutektische, in ihrem unteren eine Knicklinie ist. Diese neue Art Linien entsteht, wenn das Paraboloid, das die Schmelzfläche einer ternären Verbindung darstellt, durch eine andere Schmelzfläche durchschnitten wird, wie Fig. 321 andeutet.

Legt man durch den Gipfel des Paraboloids eine der Temperaturaxe parallele Ebene, so bildet der Durchschnitt derselben mit den beiden Temperaturflächen im oberen Teil der Figur die typische Linie der eutektischen Punkte (Fig. 321, a), während in der unteren Hälfte die

Figur der Knickpunkte (b b) entsteht. Zwischen beiden giebt es ein Stelle, wo die eine Durchschnittslinie parallel der Basis verläuft (cc so dass weder ein eutektischer Punkt noch ein gewöhnlicher Knick vorliegt Dieser Fall ist dadurch gekennzeichnet, dass bei Wärmezufuhr auch nach de Verschwinden der einen festen Phase die Temperatur noch eine gewiss Zeit konstant bleibt, weil die Gleichgewichtstemperatur nicht dadurch verändert wird, dass die Zusammensetzung der Schmelze wegen de Verflüssigung eines Teils der anderen festen Phase eine Änderung er leidet. Denn dass die Linie senkrecht zur Temperaturachse verläuft, be sagt, dass bei den durch sie ausgedrückten Änderungen die Temperatu konstant bleibt.

Weil indessen die betrachteten Linien nicht Gerade sind, so besteh dieser Zustand nur innerhalb eines mehr oder weniger engen Gebiete zunächst dem Umwandlungspunkte.

Fig. 321.

Fig. 322.

Ist die schneidende Fläche stark gekrümmt, so können mehrere Maxima und Minima der Durchschnittslinie auftreten. Sie ergeben nu Wiederholungen der beschriebenen Verhältnisse.

102. **Schnitte an Temperaturflächen mit zwei flüssigen Phasen** Wenn eine Temperaturfläche fest-flüssig in eine Fläche flüssig-flüssig von der allgemeinen, S. 1102 geschilderten Gestalt eindringt, so ent spricht jedem Punkte des entstehenden Durchschnittes auf der andere Seite der letzteren Fläche ein anderer Punkt gleicher Temperatur, an welchem die eingedrungene Fläche wieder austreten muss. Dies ist ein Ausdruck dafür, dass wenn mit einer der beiden im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeiten eine feste Phase koëxistieren kann, diese auch mit der anderen Flüssigkeit muss koëxistieren können. Die entsprechen den Punkte nähern sich auf der Seite des Durchschnittes mehr und mehr und fallen schliesslich in dem dortigen kritischen Punkte zusammen.

Fig. 322 zeigt einen solchen Fall unter der Annahme, dass eine

Temperaturfläche von der Gestalt Fig. 312, S. 1102 für die Gleichgewichte flüssig-flüssig vorliegt. Die grosse Ähnlichkeit mit dem wohlbekannten Diagramm für den kritischen Punkt Dampf-Flüssigkeit ist sofort ersichtlich.

Ist eine vollständig ausgebildete Temperaturfläche der beiden flüssigen Phasen vorhanden, so wiederholen sich die gleichen Verhältnisse auch nach der anderen Seite, da zwei kritische Punkte vorhanden sind.

Die Durchschnittslinie der beiden Flächen liegt nicht in einer Ebene, sondern weist im allgemeinen Maxima und Minima auf. Diese fallen im allgemeinen mit den kritischen Punkten zusammen, wie man aus folgender Überlegung einsieht. Die Durchschnittslinie umschliesst eine Fläche, die notwendig eine Regelfläche sein muss, deren Erzeugende horizontale Gerade sind. Wenn also die durchschneidende Fläche in diesem Gebiete selbst keinen Rücken oder Thal hat, so hat auch die Durchschnittslinie kein daher rührendes Maximum oder Minimum.

Entstehen ausserdem aber noch wegen der Gestalt der durchschneidenden Fläche fest-flüssig Maxima oder Minima in der Durchschnittslinie, so müssen zunächst die beiden entsprechenden Punkte gleichzeitig im Maximum oder Minimum sein, was schon aus dem Charakter der Durchschnittslinie als Rand einer Regelfläche hervorgeht. Ferner müssen aber zwei zusammengehörige ausgezeichnete Punkte dieser Art so zusammengesetzt sein, dass ihre Projektionen auf die Basis in einer Geraden mit dem Punkte liegen, welcher die Zusammensetzung der festen Phase darstellt. Denn die fraglichen Punkte bedeuten, dass bei diesen höchsten, bez. tiefsten Temperaturen die beiden Lösungen mit der festen Phase im Gleichgewicht sind; dies kann aber nur eintreten, wenn durch die Verflüssigung oder Erstarrung sich die Zusammensetzung der flüssigen Phasen nicht ändert, d. h. die eine Phase sich als Summe der beiden anderen darstellen lässt. Dies bedingt aber die geradlinige Anordnung der drei Punkte (S. 128).

Wird das Gewölbe flüssig-flüssig von mehreren Flächen fest-flüssig geschnitten, so gilt für jede der durchschneidenden Flächen zunächst das Gesetz, dass sie sich auf der anderen Seite des Gewölbes in dem entsprechenden Punkte wieder fortsetzt. Dies wird also auch insbesondere für die Kante gelten, in welcher die beiden Flächen fest-flüssig einander schneiden. In dieser Kante sind zwei feste Phasen mit einer flüssigen im Gleichgewicht; trifft also die Kante auf die Fläche flüssig-flüssig, so kommt (unter Einrechnung der Dampfphase) ein nonvarianter Punkt mit zwei festen und zwei flüssigen Phasen zustande. Die zweite flüssige Phase ist durch den entsprechenden Punkt an der anderen

Seite des Gewölbes bestimmt, und dort muss sich also die Kante fortsetzen.

103. **Das vollständige Temperaturdiagramm.** In den vorangegangenen Abschnitten sind die Elemente beschrieben worden, aus denen sich die Darstellung der ternären Gleichgewichtserscheinungen bei festen und flüssigen Gebilden aufbaut. Die unzähligen verschiedenen Fälle der Wirklichkeit unterscheiden sich nur durch die Zahl und Anordnung dieser Bestandteile, wie durch quantitative Verschiedenheiten unter einander; doch so, dass es im allgemeinen nicht schwierig ist, die Deutung der vorhandenen Mannigfaltigkeiten mit Hilfe der gewonnenen Begriffe durchzuführen.

Die allgemeine Gestalt des Diagramms ergiebt sich aus folgendem. Da bei sehr niedrigen Temperaturen alle Stoffe fest sind, so besteht der untere Teil aus den S. 1105 beschriebenen dreiseitigen Prismen, vergleichbar den Gefässbündeln des Holzes, die an einzelnen Stellen durch Querwände geteilt werden, die den Umwandlungspunkten der vorhandenen festen Stoffe entsprechen.

Darüber lagern sich dann die Gewölbe fest-flüssig und flüssig-flüssig. Und zwar finden die Auflagerungen solchergestalt statt, dass einzelne der dreiseitigen Prismen sich durch eine Querwand abschliessen. Auf dieser Querwand sitzt innerhalb ihres Dreiecks ein eutektischer Punkt, von dem drei Flächen fest-flüssig auseinander streben, die sich in drei eutektischen Linien schneiden. Die drei Ecken des Dreiecks und der eutektische Punkt bezeichnen die Zusammensetzung der drei festen Phasen und der flüssigen, welche bei der eutektischen Temperatur im Gleichgewicht sind.

Die Temperaturflächen fest-flüssig enden in den Schmelzpunkten und laufen entweder gegen die Kanten des Prismas aus, wenn nur Bestandteile als feste Phasen vorhanden sind, oder sie bilden halbe, bez. ganze Gewölbe, wenn es sich um binäre oder ternäre Verbindungen handelt. Da deren Anzahl unbeschränkt ist, können solche Gewölbe in beliebiger Zahl auftreten und sich durchschneiden; auch ist es nicht notwendig, dass jedes derartige Gewölbe seinen Gipfel oder Schmelzpunkt im stabilen Gebiete hat.

Endlich können aus den Temperaturflächen fest-flüssig noch Temperaturflächen flüssig-flüssig hervortreten. Sie setzen immer oberhalb der eutektischen Punkte an und haben ihre Durchschnittslinie notwendig innerhalb einer einzigen Fläche fest-flüssig.

Die Temperaturflächen flüssig-flüssig enden mit steigender Temperatur im allgemeinen in kritischen Punkten, die den Schmelzpunkten

vergleichbar sind, und darüber liegt das homogene Gebiet der inallen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten.

Experimentelle Untersuchungen zusammengesetzter Fälle.

104. **Experimentaluntersuchungen.** Wie im Falle der binären Gleichgewichte soll am Schlusse der theoretischen Entwicklungen eine Übersicht der auf diesem Gebiete geleisteten experimentellen Arbeiten gegeben werden. Die grössere Verwickelung dieses Gebietes hat es mit sich gebracht, dass einerseits sein Verständnis erst später sich ausgebildet und dass andererseits auch seine experimentelle Durchforschung sehr unvollständig geblieben ist. Insbesondere fehlt es noch sehr an eigentlich quantitativen Forschungen, während die qualitativ-formale Seite in der letzten Zeit eine lebhaftere Pflege erfahren hat.

Auch hier ist ein grosser Teil der Arbeit an wässerigen Salzlösungen gemacht worden, deren besondere, durch die Ionenbildung hervorgerufene Verhältnisse eine mehrfache Verwicklung hervorgerufen haben. Ich will von den Arbeiten dieser Gruppe nur das Allgemeine berichten, da die elektrolytischen Gleichgewichte gemeinsam in einem späteren Teile behandelt werden sollen.

Nach der allgemeinen Grundlegung durch W. Gibbs war B. Roozeboom der erste, welcher die Gleichgewichte dritter Ordnung vom Standpunkte der Phasenlehre betrachtet hat. Er knüpfte zuerst an die von van't Hoff und seinen Schülern untersuchten Erscheinungen bei der Bildung und Umwandlung von Doppelsalzen an, und stellte[1]) die Beziehung zwischen dem von ersterem eingeführten Begriff des Umwandlungspunktes und dem nonvarianten Quintupelpunkt der Phasenlehre ins Licht, indem er zeigte, dass dieser entsprechend den Verhältnissen bei Gleichgewichten erster und zweiter Ordnung sich als Durchschnittspunkt von fünf univarianten Zustandslinien darstellt. Er hat gleichzeitig einige dieser Linien (Sättigungslinien mit zwei festen Phasen) gemessen und ihr Zusammentreffen im fünffachen Punkte nachgewiesen. Es war dies zu einer Zeit, wo ausserhalb des von van der Waals beeinflussten Kreises die Phasenlehre noch nirgend Boden gefunden hatte. Etwas später zeigte Meyerhoffer[2]) die Möglichkeit, dass beim Auftreten verschiedener fester Verbindungen (zwischen Kaliumchlorid und Kupferchlorid) auch mehrere fünffache Punkte auftreten können, welche mit einander durch die Zustandslinien gemeinsamer Phasen verbunden sind und erörterte den Begriff der Phasen und Bestandteile.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **2**, 513. 1888; ausführlich Rec. Pays-Bas **6**, 333. 1887.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **5**, 122. 1890.

Eine weitere [illegible] erfuhr diese [illegible] Arbeit [illegible] Messung der Dampfdrucke der verschiedenen Phasengebilde, welche [illegible] ausführte, und in welcher er gleichfalls das [illegible] der [illegible] Lösungen im [illegible] Punkte in der [illegible] der Dampfdrucke nachwies.

Von [illegible][1] wurden die auf die [illegible] bezüglichen Ergebnisse an einem anderen Beispiel [illegible] gleichzeitig nachgewiesen, dass [illegible] einen oder anderen festen Phase das Gleichgewicht nicht ändert. Der Nachweis war insofern von Interesse, als gerade für diesen Fall [illegible] Untersuchungen [illegible] eine [illegible] Verdrängung des einen Salzes durch andere behauptet worden war.

Von F. Schreinemakers[3] wurden diese Untersuchungen in [illegible] Sinne erweitert, dass er für ein [illegible] ausgedehntes Temperaturgebiet [illegible] die invarianten Gleichgewichte mit zwei festen Phasen und Lösung bestimmte und seine Ergebnisse durch eine räumliche Darstellung nach Art der S. [illegible] [illegible]

Er benutzte hierfür die Salze Jodkalium und Bleijodid, welche ein Doppelsalz bilden, das beim Behandeln mit Wasser zersetzt wird. Deutung der erhaltenen Beobachtungen ging anfangs einigermassen [illegible] Schreinemakers [illegible] Angabe von Ditte [illegible] dass beide Salze sich [illegible] Verhältnis [illegible] zum Doppelsalz verbinden. Später wurde [illegible] aufmerksam gemacht, dass [illegible] Salz nach der Formel PbJ_2 [illegible] zusammengesetzt ist. [illegible] Umrechnung seiner Versuchsergebnisse führte dann zu [illegible] einfacheren Beziehungen, als früher angenommen worden waren.

Fig. [illegible]

Fig. [illegible] zeigt schematisch die erhaltenen Ergebnisse für mittlere Temperatur. Als Bestandteile sind rechts Jodkalium (A), links Jod[illegible]

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 7. 194. 1892.
[2] Zeitschr. f. phys. Chemie 7. 468. 1891.
[3] Zeitschr. f. phys. Chemie 9. 56. 1892.
[4] Zeitschr. f. phys. [illegible] [illegible]67. 1892.

(B) und oben Wasser (C) eingetragen; das Doppelsalz ist mit D bezeichnet und liegt, da es wasserhaltig ist, im Innern des Feldes.

Das Gebiet ABD stellt das Nebeneinander der drei festen Phasen Jodblei, Jodkalium und Doppelsalz dar, welche entstehen, wenn man auf beliebige Mengen KJ und PbJ_2 höchstens soviel Wasser zufügt, dass auf ein Mol des in geringerer Menge anwesenden Anteils $2\,H_2O$ kommen.

In E ist die Löslichkeit des Jodbleis, in F die des Jodkaliums in reinem Wasser angegeben. EG ist die Linie der mit Jodblei gesättigten Lösungen, wenn zunehmende Mengen Jodkalium sich in der Flüssigkeit befinden. Bei G beginnt durch weiteren Zusatz von Jodkalium sich das Doppelsalz auszuscheiden. Wir haben hier erstens das Feld BDG, in welchem festes Jodblei und festes Doppelsalz neben gesättigter Lösung G im Gleichgewicht sind. Ferner ist das Feld DGH vorhanden; GH ist die Sättigungslinie des Doppelsalzes bei zunehmendem Gehalt an gelöstem Jodkalium. Bei H beginnt dieser Stoff sich fest auszuscheiden und wir haben das Dreiphasenfeld ADH, in welchem Doppelsalz neben Jodkalium und der konstanten Lösung H vorhanden ist. HF ist endlich die Lösungslinie des Jodkaliums bei abnehmendem Gehalt an Jodblei, welche in F endet, welches die Löslichkeit des reinen Jodkaliums darstellt.

Das Feld CEGHF ist das der ungesättigten Lösungen.

Zieht man die Linie DC, so erfährt man das Verhalten des Doppelsalzes zu reinem Wasser. Wie man sieht, gelangt man erst in das Feld BDG, d. h. das Doppelsalz wird zersetzt, es scheidet sich Jodblei aus, und es bildet sich die konstante Lösung G neben dem übrigen Doppelsalz. Wird mehr Wasser zugesetzt, so wird die Grenzlinie BG geschnitten und damit verschwindet das Doppelsalz und nur Jodblei bleibt als feste Phase übrig. Weiteres Wasser bringt auch diese zum Verschwinden und es entsteht eine ungesättigte Lösung.

Stellt man weiter die Frage, unter welchen Umständen man das Doppelsalz ohne Zersetzung mit wässerigen Flüssigkeiten behandeln kann, so ergiebt sich die Antwort folgendermassen: Verlängert man die Gerade DG bis zum Durchschnitt g mit AC, und ebenso DH bis h, so stellen die beiden Punkte g und h zwei ungesättigte Lösungen von Jodkalium in Wasser dar. Wird das Doppelsalz mit einer Lösung von Jodkalium in Berührung gebracht, deren Zusammensetzung zwischen g und h liegt, so liegen alle entstehenden Gebilde im Gebiete Dgh und hier wird nur die Sättigungslinie des reinen Doppelsalzes GH überschritten, d. h. mit allen diesen Lösungen kann das Doppelsalz in Berührung gebracht werden, ohne dass sich Jodblei oder Jodkalium ausscheidet.

In ähnlicher Weise lassen sich noch allerlei weitere Fragen beworten, doch sind solche Betrachtungen einfach genug, um sie dem L zu überlassen.

Der Einfluss der Temperatur ist im vorliegenden Falle nicht erl lich, indem bei steigender Temperatur die Grenzlinien, zunehmen Löslichkeit entsprechend, nach innen rücken, wobei die Jodbleilinie schneller bewegt. Neue Verhältnisse entstehen hierbei nicht. Bei e 190° scheint ein Doppelsalz mit weniger Wasser zu entstehen, doch die Untersuchungen über diesen Punkt nicht weit genug geführt wor

105. **Das Umwandlungsintervall.** Der Umstand, dass die geg seitige Lage der Linien DC und GH bei Änderung der Temperatur nicht wesentlich ändert, ist nicht notwendig, und es war schon frü bei der S. 1115 erwähnten Untersuchung des Kaliumkupferchlorids Meyerhoffer ein Fall gefunden worden, wo diese beiden Linien bei höhter Temperatur zum Schnitt gelangen. Dann wird also das Dopp salz durch reines Wasser bei niederen Temperaturen zersetzt, und giebt beim Ansteigen einen Temperaturpunkt, oberhalb dessen die Z setzung nicht mehr erfolgt. Meyerhoffer[1]) hat das Gebiet zwischen d Umwandlungpunkt der festen Phasen und der eben definierten Tem ratur das Umwandlungsintervall genannt. Eine besondere weit Bedeutung kommt diesem Gebiete nicht zu.

Für eine Anzahl ähnlicher Aufgaben hat dann Schreinemakers[2] möglichen Fälle erörtert. Wir werden auf einzelne von ihnen spä nach Bedarf zurückkommen.

Auf ähnlichem Gebiete bewegt sich die um die gleiche Zeit v Roozeboom[illegible] ausgeführte Untersuchung über die Verbindungen von Eis chlorid mit Salmiak. Nur verwickeln sich hier die Verhältnisse n weiter dadurch, dass Mischkrystalle von wechselnden Verhältnissen Salmiak und wenig Eisenchlorid entstehen, mit denen besondere Glei gewichte sich ausbilden. Dadurch liegt der Schwerpunkt dieser Unt suchungen an anderer Stelle.

Eine von Meyerhoffer[illegible] durchgeführte Untersuchung des Doppelsal $CuCl_2 \cdot LiCl \cdot 2H_2O$ ergab ganz ähnliche Verhältnisse, wie das Kaliums

Eine weitere Doppelsalzuntersuchung an Kaliumsulfat und Magnesiu sulfat von J. K. van der Heide ergab zwar eine Anzahl neuer Ein

---

1 Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 97. 1890 und 9, 641. 1892.
2 Zeitschr. f. phys. Chemie 11, 75. 1893.
3 Zeitschr. f. phys. Chemie 10, 145.
4 Wien. Ak. Ber. 101, Juli 1892.
5 Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 416.

fälle, aber keine grundsätzlich neuen Ergebnisse. Die Arbeit wurde durch Hinzunahme des Chlorions von R. Löwenherz[1]) erweitert; auf ihre Ergebnisse wird an anderer Stelle einzugehen sein, ebenso wie auf die zahlreichen anderen Untersuchungen in gleicher Richtung, die van't Hoff und seine Schüler ausgeführt haben.

106. **Eutektische Punkte bei mehreren Salzen.** Während in den bisher berichteten Arbeiten auf die Möglichkeit, dass das Wasser als feste Phase auftreten kann, keine Rücksicht genommen war, hat Schreinemakers[2]) 1893 die kryohydratischen Erscheinungen an Salzpaaren erörtert und die typischen Erscheinungen abgeleitet. Insbesondere zeigte er, dass wirklich eine bestimmte kryohydratische Temperatur von beiden Salzen her erreicht wird, wenn man das andere stufenweise so lange zufügt, bis beide Salze als feste Phasen neben Eis zugegen sind (was von Guthrie nicht klar eingesehen war), und dass dieser ternäre kryohydratische Punkt stets niedriger liegen muss, als jeder der binären Punkte der einzelnen Salze, da er die niedrigste Temperatur darstellt, bei welcher Flüssigkeit mit den festen Stoffen im Gleichgewicht sein kann. Für höhere Temperaturen nimmt der Grundriss die Gestalt Fig. 301, S. 1086 an, und indem mit steigender Temperatur die drei Sättigungsisothermen mehr und mehr auseinanderrücken, erhält man ein Diagramm von der Gestalt Fig. 302 und 303, S. 1087 und 1088.

Wenn die beiden Salze sich zu einem Doppelsalz vereinigen können, entstehen Verhältnisse, welche sich mittelst gleicher Betrachtungen übersehen lassen. Wenn sich das Doppelsalz ohne Abscheidung eines Bestandtheils in Wasser löst, so giebt es zunächst für sich mit Wasser einen gewöhnlichen kryohydratischen Punkt, und kann mit dem einen oder dem anderen Einzelsalze zu einem ternären Gebilde zusammentreten, in welchem es die Rolle eines festen Bestandteils spielt. Das Gesamtfeld zerfällt dadurch einfach in zwei nebeneinander liegende Dreiecke, von denen jedes eine Wiederholung des vorher beschriebenen ist, d. h. seinen ternären kryohydratischen Punkt hat, der mit den beiden binären durch „kryohydratische Linien" verbunden ist[3]). Beide ternären Punkte liegen natürlich niedriger, als die je drei zugehörigen binären.

Hieraus ergiebt sich folgendes Verhalten. Bestimmt man zunächst die Erstarrungstemperatur einer gesättigten Lösung von reinem A, und

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 459. 1894.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 73. 1893.

[3]) Die allgemeine Betrachtung lehrt, dass noch eine dritte eutektische Linie zum eutektischen Schmelzpunkt der beiden Salze vorhanden ist; diese ist gewöhnlich bei den Salz-Wassergleichgewichten übersehen worden.

setzt dann B hinzu, so scheidet sich Doppelsalz aus und die Tempe tur steigt. Sie steigt bei weiterem Zusatz von B solange, bis in Lösung A und B in gleichem Verhältnis anwesend sind, wie im Dopp salze. Hier ist die Temperatur am höchsten, und wird noch mehr zugesetzt, so fällt die Erstarrungstemperatur wieder bis zu dem kr hydratischen Punkte von B. Schreinemakers hat dies am Ammoniu kupfersulfat bestätigt. Er ging vom Kupfersulfat mit dem kryohyd tischen Punkte —2·5° aus und fand durch Zusätze von Ammoniums fat —2·4°, —2·3°, —2·1°, —1·9°, —1·8°, —1·7° (Maximum), —1· —1·9°, —2·3°, —4·3°, —8·0°. Der kryohydratische Punkt von Amn niumsulfat ist —19°.

Ist das Doppelsalz von der Art, dass es durch reines Wasser z setzt wird, so werden die Verhältnisse ein wenig anders. Es giebt je keinen binären kryohydratischen Punkt mit reinem Doppelsalz me wohl aber wie früher zwei ternäre mit Doppelsalz und einem der I standteile. Während aber im ersten Falle sich an beiden ternären kr hydratischen Punkten alle drei kryohydratischen Linien zu diesen Punk absenkten, da der kryohydratische Punkt des reinen Doppelsalzes relatives Temperaturmaximum ist (denn der Erstarrungspunkt der rei Doppelsalzlösung wird durch jedes der Einzelsalze herabgedrückt), ist jetzt bei einem der ternären Punkte eine der kryohydratisc Linien aufsteigend. Und zwar ist dies die Sättigungslinie mit festem Dopp salz und veränderlichen Mengen desjenigen Bestandteils, der nicht a geschieden wird. Denn auf dieser Linie nimmt die Konzentration eb dieses Bestandteils (der in der Lösung in Überschuss ist) von d Punkt, wo er eben als feste Phase verschwindet, bis zu dem Punkt, der andere auftritt, stark ab, während die des anderen (schwerer l lichen) Bestandteils schwach zunimmt; der Gefrierpunkt muss also län dieser ganzen kryohydratischen Linie steigen. Die Folge ist, dass d ternäre kyrohydratische Punkt, bei welchem der schwerlösliche Bestan teil neben Doppelsalz vorhanden ist, zwar eine konstante, aber kei niedrigste Temperatur darstellt.

Schreinemakers hat dies experimentell am Kaliumbleijodid erpro Die kryohydratischen Temperaturen waren:

I mit PbJ_2 0°
II mit KJ —22·4°
III mit PbJ + D (Doppelsalz) —2·8°
IV mit KJ + D —24·8°

Während also die Temperatur IV thatsächlich die tiefste ist, ist III zw tiefer als I, aber weit höher als II.

Ähnliche Erörterungen gab gleichzeitig Meyerhoffer[1]).

Allgemeinere und mannigfaltigere Betrachtungen stellte Roozeboom bald darauf[2]) an, indem er ein zweckmässigeres Koordinatensystem in Gestalt eines rechtwinkligen Dreiecks benutzte. Seine Ergebnisse sind bei den früheren allgemeinen Entwicklungen, namentlich über den Einfluss der Temperatur, vielfach benutzt wurden.

107. **Doppelsalze in Lösungen.** Das additive Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung lässt sich benutzen, um über etwaige chemische Wechselwirkung der beiden gelösten Stoffe, durch welche die Molenkonzentration sich vermindert, Kenntnis zu erhalten. Das Verfahren ist zuerst von Rüdorff[3]) angewendet worden, um die Frage zu entscheiden, ob Doppelsalze in ihren Lösungen unzersetzt nebeneinander bestehen, und hat in der That in mehreren Fällen Entscheidungen ergeben, welche mit den auf anderen Wegen gefundenen übereinkamen. Später[4]) benutzte Pickering das gleiche Verfahren, um zu ermitteln, ob Schwefelsäure und Wasser sich verbinden, wenn sie nebeneinder in Essigsäure gelöst sind. Es ergab sich in der That eine Verminderung der Molekularkonzentration, indem die gemeinsame Erniedrigung bedeutend geringer ausfiel, als die Summe der Einzelerniedrigungen war.

Pickering hatte seine Versuche wesentlich zu dem Zwecke angestellt, um einen Beweis gegen die Dissoziationstheorie aus ihnen zu entnehmen. Da diese Theorie die Möglichkeit von Verbindungen zwischen Schwefelsäure und Wasser unter den genannten Umständen keineswegs in Frage stellt, so wurde dies Ziel allerdings nicht erreicht.

Die Frage, ob man irgendwelche bestimmte Verbindungen auf solche Weise erkennen könnte, wurde dann von H. Jones[5]) bearbeitet und positiv beantwortet. Nimmt man verhältnismässig viel Wasser, 3 bis $30\,H_2O$ auf ein H_2SO_4, so besteht die Verbindung $H_2SO_4 . 2\,H_2O$ oder H_6O_6S, denn es verschwinden zwei Mole auf jedes Mol vorhandener Schwefelsäure. Wird umgekehrt ein Überschuss von Schwefelsäure genommen, so ergiebt sich die Verbindung $H_2SO_4 . H_2O$. Andere, insbesondere wasserreichere Verbindungen lassen sich nicht nachweisen.

Als ähnliche Versuche mit Äthylalkohol und Wasser in Essigsäure angestellt wurden, konnte keine Verbindung nachgewiesen werden.

Es ist rationell anzunehmen, dass die Schwefelsäure-Wasserver-

[1]) Wien. Ak. Ber. März 1893.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 359. 1893.
[3]) Ber. **23**, 1846. 1890.
[4]) Ber. **24**, 1579. 1891.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 419. 1894.

bindung in der Essigsäurelösung teilweise dissoziiert ist, und dass Grad der Zersetzung mit der Konzentration nach dem Massenwirkun gesetz veränderlich ist. Indessen waren die Versuche zu vielen Neb umständen ausgesetzt, als dass man sie in solchem Sinne verwer könnte.

Ein elektrolytische Dissoziation war in den Lösungen mittels el tischer Leitfähigkeit nachweisbar, sie betrug aber schwerlich mehr ein oder zwei Prozent und verschwand daher in ihrem Einfluss auf Gefrierpunkt.

108. **Eisenchlorid, Chlorwasserstoff und Wasser.** Eine s mannigfaltige Reihe von Gleichgewichten ist von Roozeboom und Schrei makers[1]) an den Verbindungen von Eisenchlorid, Salzsäure und Was studiert worden. Wir haben in dieser Arbeit wohl die vollständig Untersuchung in diesem Gebiete der ternären Gleichgewichte.

Die Bestandteile bilden zunächst folgende feste Phasen: Eis, wass freies Eisenchlorid (Bezeichnung Fe_0).

Ferner die binären Verbindungen

Hydrate des Eisenchlorids	Bezeichnung
$2\,FeCl_3 . 4\,H_2O$	Fe_4
$2\,FeCl_3 . 5\,H_2O$	Fe_5
$2\,FeCl_3 . 7\,H_2O$	Fe_7
$2\,FeCl_3 . 12\,H_2O$	Fe_{12}
Hydrate des Chlorwasserstoffs	
$HCl . 3\,H_2O$	Cl_3
$HCl . 2\,H_2O$	Cl_2
$HCl . H_2O$	Cl_1

Zwischen Eisenchlorid und Chlorwasserstoff (ohne Wasser) si keine Verbindungen bekannt.

Endlich die ternären Verbindungen

$2\,FeCl_3 . 2\,HCl . 4\,H_2O$	D_4
$2\,FeCl_3 . 2\,HCl . 8\,H_2O$	D_8
$2\,FeCl_3 . 2\,HCl . 12\,H_2O$	D_{12}

Die Gleichgewichte, welche sich zwischen diesen festen Phasen u den Lösungen herstellen können, sind in ihrer Abhängigkeit von Temperatur durch das Modell Fig. 324 dargestellt, in welchem die Te peratur nach vorn, der Gehalt an Eisenchlorid nach rechts und der Chlorwasserstoff nach oben zunimmt. Hierbei sind auch die bei letzteren Achsen rechtwinklig zu einander und nicht wie bisher un 60^0 zu einander gestellt; die Menge des Wassers ist konstant gese Dadurch ändert sich das Dreieckschema in solcher Weise, dass

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 15, 588. 1894.

beiden Schenkel $FeCl_3 - H_2O$ und $HCl - H_2O$ sich rechtwinklig zu einander stellen, während der Schenkel $FeCl_3 - HCl$ gleichzeitig mit den Punkten für beide ins Unendliche rückt. Da die Untersuchung der Gleichgewichte aber nicht bis zum Auftreten dieser Bestandteile im reinen Zustande geführt ist, so geht trotzdem die Darstellung nicht ins Unbegrenzte [1]). Von der Darstellung im Dreieck unterscheidet sich die benutzte dadurch, dass die Form gegen ihre äusseren Grenzen mehr auseinandergezogen ist; die Hauptformen bleiben die gleichen.

Fig. 324.

Zum Verständnis des Modells betrachten wir Fig. 325, welche in der Ebene XOT die binären Gleichgewichte zwischen Eisenchlorid und Wasser darstellt; diese Ebene ist die untere Grenzebene des Modells.

Die andere Ebene YOT stellt die binären Gleichgewichte zwischen Chlorwasserstoff und Wasser dar. Sie kommt im Modell nicht vor, weil dieses Gebiet (mit Zusatz von Eisenchlorid) nicht studiert worden ist.

Fig. 325.

[1]) Es ist die von den Verfassern gewählte Darstellung, und ich muss bekennen, dass ich die grosse Arbeit gescheut habe, sie in Dreieckskoordinaten zu übersetzen und ein entsprechendes Modell herzustellen. Vielleicht entschliesst sich einer der Autoren nachträglich dazu.

119
120
O
184
99
115
96
118
92
91
87
88
83
55°
84
60°
80
65°

W
Y
V
X
U
L
Q
R
D
C
B
A
O
-20°
-15°
-12°½
-10°
-6°
-4°½
0°
10°
15°
20°
25°
30°
33°
25
20
15
10
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45

Die in XOT liegenden Kurven sind die Löslichkeiten der verschiedenen Hydrate, über welche S. 927 das Erforderliche mitgeteilt worden ist. Hier ist nur zu erinnern, dass jeder Kurvengipfel B, D, F, H den Schmelzpunkt eines Hydrats oder die Temperatur, bei welcher es mit seiner Lösung gleiche Zusammensetzung hat, darstellt, während jeder Schnittpunkt A, C, E, G, J einen kryohydratischen Punkt für zwei benachbarte Hydrate bedeutet. Knickpunkte kommen nicht vor, weil alle Hydrate Schmelzpunkte besitzen.

Wird nun zu den Lösungen dieser Hydrate Chlorwasserstoff gesetzt, so erniedrigen sich die Gleichgewichtstemperaturen zunehmend mit zunehmendem Gehalt daran. Im Modell Fig. 324 entstehen dadurch die gewölbten Flächen I, II, III, IV, V. Die Durchschnittslinien, welche dabei zwischen ihnen entstehen, sind die Fortsetzungen jener kryohydratischen Punkte und stellen je zwei feste Eisenchloridhydrate im Gleichgewicht mit Lösungen wachsenden Gehalts an Chlorwasserstoff dar.

Sie werden ihrerseits von drei weiteren Gewölben VI, VII und VIII begrenzt, welche den ternären festen Verbindungen D_4, D_8 und D_{12} entsprechen.

Genauere Einzelheiten ergeben sich aus Fig. 326, S. 1124—1125, welche eine Projektion des Modells auf die Hinterfläche darstellt; es ist also die Temperaturachse eingegangen. Die schwachen Linien stellen die Isothermen für die beigeschriebenen Temperaturen dar; die starken sind die Projektionen der „kryohydratischen Linien“ mit zwei festen Phasen. Wo diese sich schneiden, liegen ternäre kryohydratische Punkte mit drei festen Phasen neben Lösung vor. Aus der Reihenfolge der Temperaturen, die man von diesen Punkten aus auf den Linien findet, ergiebt sich, ob diese Punkte niederste oder teils niederste, teils höchste Temperaturen in Bezug auf die Umgebung (S. 1110) sind.

Wir betrachten zunächst die Gleichgewichte der binären festen Verbindungen, d. h. der Eisenchloridhydrate. Ein jedes dieser Hydrate hat seine höchste Existenztemperatur in seinem Schmelzpunkt. Diese Temperatur wird sowohl durch Wasser, wie auch Eisenchlorid und Chlorwasserstoff erniedrigt, so dass die Isothermen für jede niedrigere Temperatur immer weiter und weiter etwa halbkreisförmig um den Punkt verlaufen, der das Hydrat darstellt. Diese Form kommt nur darum zustande, dass hier die binären Verbindungen sämtlich Schmelzpunkte besitzen, was ja nicht oft bei gewöhnlichem Druck erreichbar ist.

Aus der Gestalt der Isothermen lassen sich mancherlei Schlüsse für das Verhalten der Gebilde beim Zusatz des einen oder anderen Bestand-

teils ziehen. Da sie nach den allgemeinen Grundsätzen nicht schwer abzuleiten sind, sei ihretwegen auf die Abhandlung verwiesen.

Die ternären Verbindungen gestatten durch ihre Lage inmitten des Feldes die Ausbildung geschlossener Lösungslinien, da die Zusammensetzung der flüssigen Phase von der der festen nicht nur einseitig, sondern allseitig abweichen kann. Ob es zur Ausbildung solcher Linien kommt, ist nur davon abhängig, ob die entsprechende dom- oder glockenförmige Fläche im Raum von angrenzenden Lösungsflächen so geschnitten wird, dass die Spitze des Domes ausserhalb (d. h. im Gebiete der beständigen Zustände) liegt, oder innerhalb der anderen Fläche (d. h. instabil wird). Das erstere ist insbesondere bei der Verbindung D_8 der Fall. Im Modell Fig. 324 wurden die Gleichgewichte mit D_8 durch die Fläche VII dargestellt, welche einen freien Gipfel in M hat. Im Grundriss Fig. 326 ist der Gipfel mit Q bezeichnet. Der Schmelzpunkt liegt bei -3^0, und jede Änderung in der Zusammensetzung der Schmelze gegen die der festen Phase bewirkt eine Erniedrigung desselben. In Fig. 326 ist die Isotherme für $-4{\cdot}5^0$ noch völlig geschlossen; die für -6^0 kommt bereits mit angrenzenden zweiphasigen Lösungslinien zum Schnitt, d. h. hier sind bereits andere Lösungsflächen in die von D_8 eingedrungen.

Viel weniger ausgedehnt sind die stabilen Teile der beiden anderen ternären Verbindungen. D_{12} hat einen bei -6^0 liegenden Schmelzpunkt, doch ist die Schmelze metastabil in Bezug auf Fe_{12}. Da aber die Ausscheidung dieses Salzes sich leicht vermeiden lässt, so konnte nicht nur der bei R (Fig. 326) liegende Schmelzpunkt, sondern auch eine vollständig im metastabilen Gebiete liegende geschlossene Isotherme für -10^0 bestimmt werden. Diese und einige ungeschlossene Isothermen sind, soweit sie metastabil sind, in Fig. 326 durch punktierte Linien angegeben. Das beständige Gebiet von D_{12} ist auf das kleine Feld WVXY beschränkt.

Ganz unvollständig endlich ist der im stabilen Gebiet liegende Teil der Fläche für D_4, wie aus Fig. 324 (VI) und Fig. 326 (ZOST) ersichtlich ist. Es liegt dies daran, dass ein Schmelzpunkt von D_4 in dem untersuchten Gebiete, wo der Druck den der Atmosphäre nirgend überschreitet, nicht realisierbar ist; zudem liegt er, wie aus der Gestalt der Isothermen in Fig. 326 sich abnehmen lässt, wahrscheinlich tief im unbeständigen Felde.

Was nun die Lösungslinien mit je zwei festen Phasen anlangt, welche als Durchschnitte je zweier Lösungsflächen durch den Raum laufen, so unterscheidet Roozeboom zwei Arten. Die einen sind durch binäre

feste Phasen gekennzeichnet, welche aus den gleichen Bestandteilen b
stehen, und beginnen daher von der entsprechenden Seite des Diagram
Dies sind in unserem Falle die Linien, deren feste Phasen zwei v
schiedene Hydrate des Eisenchlorids sind. Beide geben zunächst o
Chlorwasserstoff einen eutektischen Punkt; durch Zusatz von Chlorwas
stoff wird die Temperatur notwendig erniedrigt, und so laufen d
Randlinien (Seitenkurven nach Roozeboom) vom Rande einwärts im
nach tieferen Temperaturen.

Solche Randlinien sind in Fig. 326 IO zwischen Fe_6 und Fe_4,
für $Fe_4 Fe_5$, EM für $Fe_5 Fe_7$, CL für $Fe_7 Fe_{12}$. Durch Ablesen
Isothermen kann man sich überzeugen, das für alle die Temperatur
der Entfernung von der Eisenchlorid-Wasser-Achse fällt.

Anders verhalten sich die **Mittellinien**. Sie entstehen, wenn
den beiden zusammentretenden festen Phasen alle drei Bestandteile e
halten sind, und müssen aus diesem Grunde notwendig innerhalb
Feldes verlaufen, ohne an den Rand zu gelangen. Hier können wie
drei Fälle eintreten, indem entweder ein fester Bestandteil mit ei
binären festen Verbindung aus den beiden anderen Bestandteilen
sammentritt — oder zwei **binäre** feste Phasen AB und AC mit ei
gleichen und einem verschiedenen Bestandteil zusammentreten — o
eine ternäre feste Verbindung vorhanden ist. Im letzteren Falle ist
gleichgültig, ob die andere feste Phase ein Bestandteil oder eine bin
bez. ternäre Verbindung ist.

Solcher Mittellinien sind 9 beobachtet worden, nämlich in Fig. 3

OZ	für	die	festen	Phasen	$D_4 Fe_6$
OS	„	„	„	„	$D_4 Fe_4$
SN	„	„	„	„	$D_8 Fe_4$
NM	„	„	„	„	$D_8 Fe_5$
MUL	„	„	„	„	$D_8 Fe_7$
LV	„	„	„	„	$D_8 Fe_{12}$
VXY	„	„	„	„	$D_{12} Fe_{12}$
ST	„	„	„	„	$D_4 D_8$
VW	„	„	„	„	$D_8 D_{12}$

Wie man sieht, sind alle beobachteten Mittellinien von der dri
Art; solche der ersten Art (etwa zwischen einem Hydrat von Ch
wasserstoff und wasserfreiem Eisenchlorid) oder der zweiten Art (zwisc
Chlorwasserstoffhydrat und Eisenchloridhydrat) sind nicht ermit
worden.

Bei Mittellinien ist es nun nicht notwendig, dass sie immer in ei
Sinne mit der Temperatur verlaufen. Sie können vielmehr auch in
halb ihrer Erstreckung eine Maximaltemperatur haben, von der aus

sich nach beiden Seiten senken. Und zwar tritt dieser Fall ein, wenn die Verbindungslinie der beiden festen Phasen die Mittellinie schneidet. Alsdann lässt sich die Zusammensetzung der Lösung darstellen als eine Summe passender Mengen der beiden festen Phasen, und dies ist die allgemeine, von Gibbs (S. 128) aufgestellte Bedingung für das Auftreten eines ausgezeichneten Temperaturpunktes.

Ein solcher Punkt findet sich beispielsweise in der Linie MUL, welche den Phasen D_8 und Fe_7 zugehört und daher auf ihrem Durchschnitt mit der Verbindungslinie QE liegt. Man erkennt das Auftreten des Temperaturmaximums bei M alsbald daran, dass die den Schmelzpunkt Q von D_8 umkreisende Isotherme $-4{\cdot}5^0$ die Linie ML in N berührt. Die folgenden niedrigeren Isothermen müssen daher ML an zwei Punkten rechts und links von N schneiden.

Da die flüssige Phase am Maximalpunkte sich aus den beiden festen Phasen zusammensetzen lässt, so lässt sie sich als deren reine Schmelze betrachten, und es leuchtet unmittelbar ein, dass jeder fremde Zusatz die Temperatur erniedrigen muss. Im Lichte dieser Betrachtung erscheinen die Randlinien, welche mit der Schmelze zweier fester Phasen beginnen, als ein besonderer Fall der Mittellinien, der durch die Unmöglichkeit gekennzeichnet ist, dass der auf der anderen Seite des Maximalpunktes gelegene Zweig zur Ausbildung gelangt.

Weitere Mittellinien mit einem Temperaturmaximum finden sich in ST zwischen D_8 und D_4, da auch diese durch die Verbindungsgerade PQ geschnitten wird. Einerseits ist aber der Arm sehr kurz, da er in S bereits endet; doch besteht ein Temperaturunterschied von $1{\cdot}0^0$ zwischen beiden, da der Quintupelpunkt S die Temperatur $-27{\cdot}5^0$ hat, während ein Gemenge von D_4 und D_8 bei $-26{\cdot}5^0$ schmilzt.

Noch kürzer, nämlich unbestimmbar kurz, ist einer der Arme von TV für D_8 und Fe_{12}, da das Maximum dicht bei L liegt.

Ähnliches trifft bei OS (für D_4 und Fe_4) zu, da der Punkt O fast genau auf der Verbindungsgeraden JP liegt.

Die anderen Mittellinien verlaufen einseitig.

Da indessen sich MN (für D_8 und F_5) leicht über M hinaus ins metastabile Gebiet hinein verlängern lässt, so kann man auch noch den Durchschnitt mit der Verbindungsgeraden QF erreichen und findet den gemeinsamen Schmelzpunkt dieser beiden Phasen als höchste Temperatur dieser Linie bei -5^0. Ebenso kann VW für D_8 und D_{12} leicht über V hinaus verlängert werden. In V ist die Temperatur -13^0; der gemeinsame Schmelzpunkt der beiden festen Phasen ist $-10{\cdot}5^0$.

Eine Besonderheit bietet die Linie VXY zwischen den Pha
D_{12} und Fe_{12}. Während alle früheren Linien sich im Modell als v
tiefte Rinnen darstellten, die durch Zusammentreten zweier Flächen
aussen entstanden (entsprechend einem eutektischen Durchschnitt
binären Gebilden), so tritt hier das Gewölbe VIII aus dem Inneren
I heraus (vgl. Fig. 324), (entsprechend den Knicklinien binärer
bilde). Es entsteht trotzdem eine Sättigungslinie mit zwei festen Pha
VY, die ein Maximum bei X aufweist. Der Punkt X liegt aber ni
zwischen den beiden festen Phasen B und R, sondern ausserhalb d
selben in X auf der Verbindungsgeraden BR. Hieraus geht her
dass man zwar R aus X und B zusammensetzen kann, nicht aber
aus R und B. Vielmehr zerfällt R beim Erwärmen auf die entsprechen
Temperatur $-12{\cdot}5^0$ in die Lösung X und das feste Hydrat Fe_{12}.
Erscheinung hat ihr binäres Analogon im „Schmelzen“ des Glaub
salzes, welches eine gesättigte Lösung und eine andere feste Ph
ergiebt.

Wir gehen schliesslich zu den nonvarianten fünffachen Punk
über, in denen drei feste Phasen neben einer flüssigen und Dampf
stehen. Andere (z. B. mit zwei oder drei flüssigen Phasen) sind
diesen Bestandteilen nicht aufgetreten. Sie erscheinen als die Dur
schnitte je zweier Lösungslinien und aus naheliegenden Gründen en
stets auch eine dritte Lösungslinie in ihnen. Denn schneiden s
etwa die Lösungslinien, in denen die festen Phasen A + B und B +
im Gleichgewicht mit Flüssigkeit sind, so sind in diesem Punkte
festen Phasen A + B + C mit der gleichen Lösung im Gleichgewi
und er muss daher auch ein Punkt der Lösungslinie von A + C s
Die Betrachtung von Fig. 326 lässt erkennen, dass dies allgem
zutrifft.

Von derartigen Punkten sind hier sechs, nämlich O, S, N, M,
V in Fig. 326 beobachtet worden. Auch sind unter ihnen die frü
erwähnten mehreren Arten solcher Punkte vertreten. S und L s
rein eutektische Punkte, da sie die niedrigste Temperatur für alle Lösun
linien darstellen, die bei ihnen einmünden. Daher ist die entspreche
Lösung derart zusammengesetzt, dass sie durch gleichzeitiges Schmel
aller drei festen Phasen entsteht, die neben ihr bestehen können,
der darstellende Punkt liegt somit innerhalb des Dreiecks aus den
Phasen, S in PQH und L in QBD.

Die anderen Punkte sind unvollkommen eutektische Punkte,
denen zwei Lösungslinien ihre tiefste Temperatur haben und eine i

höchste hat. Demgemäss gehen in ihnen bei Wärmezufuhr nicht gleichzeitig drei feste Phasen in eine flüssige über, sondern zwei feste in eine dritte feste und eine flüssige. Der fünffache Punkt liegt im Diagramm demgemäss auch ausserhalb des Dreiecks der drei festen Phasen, da er die Zusammensetzung einer Flüssigkeit darstellt, die aus zwei festen Stoffen durch Abscheidung, also unter Abzug des dritten festen Stoffes entsteht. Die vier Punkte (drei feste Stoffe und eine Flüssigkeit) bilden die Ecken eines Vierecks, und stehen in solcher Beziehung, dass beim Erwärmen oder Abkühlen jedesmal zwei diagonal stehende Phasen sich in die beiden anderen verwandeln.

Dies tritt bei folgenden Zusammenstellungen ein.

$$D_4 + Fe_4 \rightleftarrows Fe_0 + \text{Lösung O}$$
$$D_8 + Fe_4 \rightleftarrows Fe_5 + \quad \text{„} \quad \text{N}$$
$$D_8 + Fe_5 \rightleftarrows Fe_7 + \quad \text{„} \quad \text{M}$$
$$D_8 + D_{12} \rightleftarrows Fe_{12} + \quad \text{„} \quad \text{V.}$$

Die gegenseitig abgeschnittenen Stücke der Diagonalen geben gleichzeitig die erforderlichen Mengenverhältnisse der Phasen an. Nur wenn die Gesamtzusammensetzung des Gebildes auf einer derselben liegt, verschwinden bei Wärmezu-, bez. -abfuhr zwei Phasen gleichzeitig. Liegt sie auf dem Durchschnitt der Diagonalen, so trifft dies Verhalten beiderseits ein. Da in diesen nonvarianten Punkten fünf Phasen zusammtreffen[1]), so müssen sich fünf univariante Linien dort schneiden, die durch das Fortlassen je einer Phase entstehen.

Ausser den drei bereits genannten sind daher noch zwei Linien vorhanden, die nicht gemessen worden sind. Die eine wird durch die drei festen Phasen und Dampf gebildet, und geht nach den niedrigeren Temperaturen. Die andere stellt die Verschiebung des Gleichgewichtspunktes des „condensierten“ Gebildes aus drei festen Phasen und Lösung durch den Druck dar, und liegt so, dass dT/dp positiv oder negativ ist, je nachdem die mit Wärmeaufnahme verbundene Umwandlung unter Vermehrung oder Verminderung des Volums erfolgt.

Um diese in allgemeiner Weise dargelegten Verhältnisse zahlenmässig zu belegen, sind nachstehend die gemachten Beobachtungen in Tabellenform mitgeteilt.

---

[1]) Streng genommen wurden die Punkte nicht unter dem Drucke der Dampfphase, sondern dem der Atmosphäre bestimmt. Bei der sehr kleinen Druckempfindlichkeit solcher Punkte sind die dadurch hervorgebrachten Unterschiede der Temperatur und Zusammensetzung verschwindend klein.

Zusammensetzungen der gesättigten Lösungen: HCl und F[illegible] in Molen auf 100 Mole H_2O.

(Die eingeklammerten Nummern stellen labile Lösungen dar; die Lösungen, w[illegible] nicht mit einer Nummer versehen sind, sind nicht bestimmt, sondern nur gesch[illegible]

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
Tabelle 1. Feste Phase: $Fe_2Cl_6.12H_2O$.			
1	33°	0	12·70
2	"	5·92	16·07
3	"	0	29·90
4	25	0	10·90
5	"	2·23	23·72
(6)	"	0	24·50
7	20	0	10·20
8	"	5·60	23·60
(9)	"	0	25·70
10	10	0	9·10
11	"	8·75	8·00
12	"	16·70	16·65
13	"	13·80	23·35
14	0	0	8·25
15	"	7·52	6·51
16	"	13·37	6·33
17	"	16·80	8·70
18	"	18·45	10·23
19	"	20·40	15·40
20	"	20·10	16·00
21	"	19·95	17·70
22	"	19·00	22·75
23	"	18·05	23·40
24	— 10	0	7·40
25	"	19·46	10·37
26	"	20·48	20·54
27	"	20·25	21·56
28	— 12·5	22·14	16·69
29	— 15	0	6·98
30	"	12·30	9·65
31	— 20	0	6·56
32	"	7·50	4·90
33	"	15·30	5·09
34	"	20·56	7·08
Tabelle 2. Feste Phase: $Fe_2Cl_6.7H_2O$.			
35	30°	0	25·20
36	"	4·25	27·80
37	"	0	30·24
(38)	25°	0	2[illegible]
5	"	2·33	2[illegible]
39	"	7·50	2[illegible]
(40)	"	0	31[illegible]
(41)	20	0	2[illegible]
5	"	5·60	2[illegible]
39	"	11·05	2[illegible]
(43)	"	0	3[illegible]
44	15	10·75	2[illegible]
45	"	14·90	2[illegible]
13	10	13·80	2[illegible]
46	"	17·80	2[illegible]
23	0	18·05	2[illegible]
47	"	19·50	2[illegible]
Tabelle 3. Feste Phase: $Fe_2Cl_6.5H_2O$.			
48	50°	0	3[illegible]
49	"	3·25	3[illegible]
50	44	0	3[illegible]
51	"	3·04	3[illegible]
52	"	10·62	3[illegible]
53	"	11·50	3[illegible]
54	"	10·70	3[illegible]
55	40	0	3[illegible]
56	"	13·40	3[illegible]
57	33	0	31[illegible]
58	"	15·70	3[illegible]
59	30	0	3[illegible]
60	"	17·20	3[illegible]
61	"	17·15	3[illegible]
(62)	25	0	2[illegible]
39	"	7·50	2[illegible]
63	"	19·50	3[illegible]
(64)	20	0	2[illegible]
42	"	11·05	2[illegible]
65	"	15·80	3[illegible]
66	"	21·25	3[illegible]
45	15	14·90	2[illegible]
67	"	16·40	2[illegible]
46	10	17·80	2[illegible]
68	"	[illegible]	2[illegible]
			3[illegible]

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
70	0	24·12	30·04
71	„	26·00	32·16
(72)	— 10	24·95	29·60
73	„	26·05	30·50
74	„	27·30	32·05

Tabelle 4.

Feste Phase: $Fe_2Cl_6.4H_2O$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
75	70°	0	44·00
—	„	± 6·75	50·00
76	„	0	55·80
77	60	0	42·50
—	„	±10·25	± 50·00
—	„	± 3·75	± 57·25
(78)	„	0	59·00
79	60	0	41·40
—	„	±14·25	± 50·00
80	„	10·70	55·25
(81)	„	0	61·00
82	50	0	40·64
83	„	19·00	50·72
84	„	16.71	53·60
(85)	„	0	62·00
(86)	55	0	39·92
49	„	3·25	39·95
87	„	21·24	49·33
88	„	20·04	52·50
(89)	44	0	39·00
54	„	10·70	38·00
90	„	14·80	38·70
91	„	24·14	50·10
56	40	13·40	37·45
92	„	27·00	50·80
58	33	15·70	37·06
93	„	29·20	42·70
94	„	31·08	46·85
95	„	30·81	47·65
96	„	30·45	48·70
61	30	17·15	36·75
97	„	31·20	43·49
98	„	33·80	47·80
99	„	32·60	49·93
63	25	19·50	35·25
100	„	20·60	35·34
101	„	31·34	41·58
102	„	33·00	43·00
103	„	34·65	44·80
66	20	21·25	34·25
104	„	28·81	37·57

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
105	20°	34·23	42·02
106	„	35·40	43·16
107	15	29·40	36·50
108	„	33·60	40·03
69	10	24·50	32·75
109	„	35·04	39·95
71	0	26·00	32·16
110	„	34·60	38·11
74	— 10	27·30	32·04
111	„	33·56	36·25
112	— 20	30·08	32·76
113	„	32·65	35·44

Tabelle 5.

Feste Phase: Fe_2Cl_6 anhydrisch.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
114	45°	0	58·00
115	„	31·28	50·08
116	„	40·65	48·60
114	40	0	58·00
92	„	27·00	50·80
117	„	42·01	48·64
114	35	0	58·00
118	„	29·01	50·33
119	„	37·04	49·20
114	30	0	58·00
99	„	32·60	50·93
120	„	34·40	49·72

Tabelle 6.

Feste Phase: $Fe_2Cl_6.2HCl.4H_2O$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
121	40°	42·50	47·52
117	„	42·01	48·64
122	35	39·47	46·57
119	„	37·04	49·20
123	30	40·21	42·54
124	„	38·20	44·70
125	„	35·55	47·30
120	„	34·40	49·72
126	25	40·41	40·25
127	„	37·03	41·38
128	„	34·74	45·24
129	20	39·50	39·25
106	„	35·40	43·16
130	10	38·62	37·48
131	„	37·46	38·33
132	„	36·30	38·70
109	„	35·04	39·95

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
133	0°	37·27	36·60
110	„	34·60	38·11
134	— 10	37·32	35·32
135	„	34·54	36·00
111	„	33·56	26·25
136	— 20	37·80	34·50
137	„	34·10	34·84
113	„	32·65	35·44

Tabelle 7.

Feste Phase: $Fe_2Cl_6.2HCl.8H_2O$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
138	— 4·5°	20·50	24·50
139	„	20·66	25·74
140	„	23·42	27·40
141	— 6	29·10	24·73
142	„	26·18	21·75
143	„	24·41	21·50
144	„	23·25	21·35
145	„	21·73	21·84
(146)	„	19·73	25·50
147	„	24·42	28·45
148	„	28·20	27·04
26	— 10	20·48	20·54
149	„	24·90	18·94
150	„	28·75	20·34
151	„	31·42	28·53
152	„	28·25	30·25
73	„	26·05	30·50
153	— 15	24·50	15·83
154	„	28·40	31·89
(155)	— 20	19·44	12·10
(156)	„	22·83	11·63
157	„	25·20	11·60
158	„	27·23	11·31
159	„	31·08	11·51
160	„	34·13	12·90
161	„	33·93	31·77
112	„	30·08	32·76
(162)	„	28·70	32·88

Tabelle 8.

Feste Phase: $Fe_2Cl_6.2HCl.12H_2O$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
(163)	— 10°	12·01	11·99
(164)	„	19·78	14·02
(165)	„	20·95	16·20
(166)	„	20·25	20·20
(167)	„	17·73	20·70
(168)	„	15·44	19·65
28	— 12·5	22·14	16·69
30	— 15	21·30	9·65
153	„	24·50	15·83

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
(169)	— 20°	9·96	9·94
(170)	„	13·32	8·57
(171)	„	16·90	7·35
(172)	„	18·97	7·16
34	„	20·56	7·08
173	„	23·40	7·20
174	„	24·85	9·88
157	„	25·20	11·60
(175)	„	25·40	12·37
(176)	„	25·59	13·39

Tabelle 9.

Kurve HL.

Feste Phasen: $Fe_{12} + Fe_7$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
177	27·4°	0	24·30
178	26·5	0·26	24·22
5	25	2·33	23·72
8	20	5·60	23·60
44	15	10·75	23·50
13	10	13·80	23·35
23	0	18·05	23·40
179	— 7·5	19·22	23·72

Tabelle 10.

Kurve EM.

Feste Phasen: $Fe_7 + Fe_5$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
180	30°	0	30·2
39	25	7·50	29·7
42	20	11·05	29·2
45	15	14·90	28·3
46	10	17·80	27·7
181	— 7·3	23·08	27·5

Tabelle 11.

Kurve GN.

Feste Phasen: $Fe_5 + Fe_4$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
182	55°	0	40·6
49	50	3·25	39·9
54	44	10·70	38·0
56	40	13·40	37·4
58	33	15·70	37·0
61	30	17·15	36·9
63	25	19·50	35·2
66	20	21·25	34·2
69	10	24·50	3·27
71	0	26·00	3·21
74	— 10	27·30	32·0
154	— 16	28·40	31·8

Tabelle 12.
Kurve JO.
Feste Phasen: $Fe_4 + Fe_6$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
183	66°	0	58·40
80	60	10·70	55·25
84	55	16·71	53·60
88	50	20·04	52·50
92	40	27·00	50·80
99	30	32·60	49·93
184	29	33·71	49·84

Tabelle 13.
Kurve OZ.
Feste Phasen: $D_4 + Fe_6$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
184	29°	33·71	49·84
120	30	34·40	49·72
119	35	37·04	49·20
117	40	42·01	48·64

Tabelle 14.
Kurve OS.
Feste Phasen: $D_4 + Fe_4$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
184	29°	33·71	49·84
—	25	±35·20	±45·90
106	20	35·40	43·16
109	10	35·04	39·95
110	0	34·60	38·11
111	—10	33·56	36·25
113	—20	32·65	35·44
185	—27·5	32·23	34·21

Tabelle 15.
Kurve SN.
Feste Phasen. $D_8 + Fe_4$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
185	—27·5°	32·23	34·21
112	—20	30·08	32·76
154	—16	28·40	31·89

Tabelle 16.
Kurve NM.
Feste Phasen: $D_8 + Fe_5$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
154	—16°	28·40	31·89
73	—10	26·05	30·50
181	— 7·3	22·08	28·55
(186)	— 5	21·41	27·10

Tabelle 17.
Kurve MUL.
Feste Phasen: $D_8 + Fe_7$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
181	—7·3°	23·08	28·55
139	—4·5	20·66	25·74
179	—7·5	19·22	23·72

Tabelle 18.
Kurve LV.
Feste Phasen: $D_8 + Fe_{12}$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
179	— 7·5°	19·22	23·72
26	—70	20·48	20·54
187	—13	22·40	18·00

Tabelle 19.
Kurve VXY.
Feste Phasen: $D_{12} + Fe_{12}$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
187	—13°	22·40	18·00
28	—12·5	22·14	16·69
30	—15	21·30	9·65
34	—20	20·56	7·08
—	±—60	±19	± 3·7

Tabelle 20.
Kurve ST.
Feste Phasen: $D_4 + D_8$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
185	—27·5°	32·23	34·21
188	—26·5	33·75	33·75
189	—29·5	37·00	33·40
—	±—65	±55	±28·5

Tabelle 21.
Kurve VW.
Feste Phasen: $D_8 + D_{12}$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
187	— 13°	22·40	18·00
153	— 15	24·50	15·83
157	— 20	25·20	11·60
—	±— 40	±25·3	± 6·0

Tabelle 22.
Kurve AG' (hypothetisch).
Feste Phasen: Eis $+ Fe_{12}$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
—	±— 55°	0	± 5·5
—	±—100	±15	± 1·45

Tabelle 23.
Kurve $A'G'$ (hypothetisch).
Feste Phasen: Eis $+ HCl.3H_2O$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
—	±— 90°	±16	0
—	±—100	±15	± 1·45

Tabelle 24.
Kurve $G'Y$ (hypothetisch).
Feste Phasen: $Fe_{12} + HCl.3H_2O$.

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
—	±—100°	±15	± 1·45
—	±— 60	±19	± 3·7

Nr.	t	HCl	$FeCl_3$
Tabelle 25. Kurve YW (hypothetisch). Feste Phasen: $D_{12} + HCl.3H_2O$.			
—	±−60°	±19	±3·7
—	±−40	±25·3	±6·0
Tabelle 26. Kurve WH' (hypothetisch). Feste Phasen: $D_8 + HCl.3H_2O$.			
—	±−40°	±25·3	±6·0
—	±−45	±34·7	±7·0
Tabelle 27. Kurve CH' (hypothetisch). Feste Phasen: $HCl.3H_2O + HCl.2H_2O$.			
—	±−35°	±28	0
—	±−45	±34·7	±7·0
Tabelle 28. Kurve $H'K'$ (hypothetisch). Feste Phasen: $D_8 + HCl.2H_2O$.			
—	±−45°	±34·7	± 7·0
—	±−55	±48	±14

Nr.	t	HCl	F
Tabelle 29. Kurve $E'K'$ (hypothetisch). Feste Phasen: $HCl.2H_2O + HCl.$			
—	±−20°	±55	
—	±−55	±48	±
Tabelle 30. Kurve $K'T$ (hypothetisch). Feste Phasen: $D_4 + HCl.H_2O$			
—	±−55°	±48	±
—	±−65	±55	±

Tabelle 31.

Schmelzpunkte einzelner fester Ph

$Fe_2Cl_6.2HCl.4H_2O$	+ 45·7°
$Fe_2Cl_6.2HCl.8H_2O$	— 3
$Fe_2Cl_6.2HCl.12H_2O$	— 6 (l

Tabelle 32. Schmelz- oder Umwandlungspunkte zweier festen Phasen.

Temperatur	Zusammensetzung der Lösung L HCl auf 100 H_2O	$FeCl_3$	Art der Umwandlung
— 26·5°	33·75	33·75	$D_4 + D_8 = L$
— 10·5	20·37	20·37	$D_8 + D_{12} = L$ (labil)
+ 29	33 50	50·00	$D_4 + Fe_4 = L$
— 5	21·40	27·16	$D_8 + Fe_5 = L$ (labil)
— 4·5	20·50	25·64	$D_8 + Fe_7 = L$
— 7·5	19·30	23·10	$D_8 + Fe_{12} = L$
— 12·5	22·10	16·67	$D_{12} = Fe_{12} + L$

Tabelle 33. Schmelz- oder Umwandlungspunkte dreier festen Phasen.

Temperatur	HCl	$FeCl_3$	Art der Umwandlung
— 27·5°	32·23	34·21	$D_4 + D_8 + Fe_4 = L$
— 7·5	19·22	23·72	$D_8 + Fe_7 + Fe_{12} = L$
+ 29	33·71	49·84	$D_4 + Fe_4 = Fe_0 + L$
— 16	28·40	31·89	$D_8 + Fe_4 = Fe_5 + L$
— 7·3	23·08	28·55	$D_8 + Fe_5 = Fe_7 + L$
— 13	22·40	18·00	$D_8 + D_{12} = Fe_{12} + L$
		Vermutlich:	
— 100°	15	1·5	Eis $+ Fe_{12} + HCl.3H_2O = L$
— 45	35	7	$D_8 + HCl.3H_2O + HCl.2H_2O$
— 55	48	14	$D_8 + HCl.2H_2O + HCl.H_2O =$
— 65	55	28·5	$D_4 + D_8 + HCl.H_2O = L$
— 60	19	3·5	$Fe_{12} + HCl.3H_2O = D_{12} + L$
— 40	25	6	$D_{12} + HCl.3H_2O = D_8 + L.$

So ausgedehnt die vorstehend geschilderte Untersuchung auch ist, so stellt sie doch nur einen Teil (und zwar nach Ausdehnung des Feldes gemessen, einen kleinen Teil) der aus den Bestandteilen herstellbaren Gleichgewichte dar. Um dies zur Anschauung zu bringen, haben Roozeboom und Schreinemakers in das übliche Dreiecksdiagramm die beobachteten Lösungslinien eingetragen. Wie Fig. 327 erkennen lässt, deckt der bearbeitete Teil nur etwa ein Viertel des Gebietes. Nichtsdestoweniger haben wir in dieser Untersuchung die grundlegende Arbeit für die Kenntniss der ternären Gleichgewichte mit einer flüssigen und mehreren festen Phasen anzuerkennen.

Fig. 327.

109. **Nichtelektrolyte.** Eine ähnliche Untersuchung über β-Naphtol, Pikrinsäure und Benzol führte B. Kurilow[1]) aus. Hier sind die Verhältnisse nicht sehr verwickelt, da wieder nur eine flüssige Phase vorhanden ist, und zwischen den Bestandteilen nur zwei Verbindungen auftreten, nämlich Benzolpikrat mit dem Schmelzpunkt 84·3° und Naphtolpikrat mit dem Schmelzpunkt 157°. Die Temperatur, bei welcher festes Benzolpikrat mit fester Pikrinsäure und Lösung im Gleichgewicht ist, fällt sehr nahe mit dem Schmelzpunkt zusammen (S. 931); beim Naphtolpikrat ist der vierfache Punkt mit festem Naphtol bei 111°, mit fester Pikrinsäure bei 116° belegen (S. 931).

Die Ausführung der Experimente machte einige Schwierigkeiten, da wegen der Flüchtigkeit des Benzols in geschlossenen Röhren gearbeitet werden musste; die Beobachtung des Verschwindens des letzten

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie **24**, 441. 1897.

Anteils fester Substanz war hierbei die gegebene Methode. doch ihre Anwendung durch die dunkle Farbe der Lösung erschwert.

Die Gesamtheit der Ergebnisse ist in der räumlichen Figur dargestellt, wo die Zeichen B = Benzol, N = β-Naphtol, P = Pikrinsä PB und NP die beiden Verbindungen kennzeichnen. und zwar in i Schmelzpunkten.

Das Verständnis der Fig. 328 ergiebt sich aus den folgenden läuterungen. Die Temperatur nimmt nach vorn zu; Benzol liegt (

Fig. 328.

Naphtol rechts. Pikrinsäure links. Der Punkt a ist der eutekti Punkt von Benzolpikrat in Benzol; er liegt nur ganz wenig unter Schmelzpunkt des letzteren. K ist der Punkt, wo Benzolpikrat und Na tolpikrat neben Lösung bestehen; K c K′ ist die Lösungslinie des Na tolpikrats; in c ist das Verhältnis der beiden Bestandteile in der Lö dasselbe, wie in der festen Verbindung. Bei K′ ist das Pikrat n festem Naphtol mit der Lösung im Gleichgewicht; K′b stellt endlich Gleichgewichte des Naphtols in den ternären Lösungen bis zu rei Benzol dar.

Diese Formen bleiben von 4° bis bestehen, wo bei 0

Benzolpikrat in den an Naphtol reicheren Lösungen verschwindet. In daran ärmeren Lösungen kann es noch bis 84·3° bestehen, wo im Punkt PB bei Abwesenheit von Naphtol die Zersetzung unter Abscheidung von Pikrinsäure erfolgt. Es ist also a bis PB die Lösungslinie des Benzolpikrats in Benzol allein, K bis O die von Benzolpikrat neben Naphtolpikrat und ternärer Lösung. Von PB bis P geht die Lösungslinie der Pikrinsäure in Benzol allein bis zum Schmelzpunkt P der ersteren. Von O bis D geht die ternäre Lösungslinie Pikrinsäure plus Naphtolpikrat neben ternärer Lösung. In D verschwindet die feste Pikrinsäure, und es bleibt in der Prismenseite PN nur noch die Linie D—NP—Q übrig, welche die Gleichgewichte des festen Naphtolpikrats mit den flüssigen Schmelzen aus diesen beiden Bestandteilen darstellt. NP ist der Schmelzpunkt des reinen Pikrats.

Viel einfacher ist die andere Seite. Von b nach N geht die Lösungslinie des Naphtols in Benzol allein, von K′ nach Q die des Naphtols und Naphtolpikrats, wo sie mit der eben erwähnten binären Linie zusammentrifft. QN ist die Lösungslinie des Naphtols in Pikrinsäure, bez. Naphtolpikrat.

Die ganze Darstellung setzt sich somit aus vier Gewölben zusammen, von denen das des Naphtolpikrats bei weitem die grösste Ausdehnung hat; es ist ein über 180° reichendes, da es einer binären Verbindung angehört (S. 1100). Bei P und N setzen zwei Gewölbe von 60° an welche den Bestandteilen Pikrinsäure und Naphtol zukommen; ersteres wird bei tieferer Temperatur von einem binären Gewölbe überdeckt, das dem Benzolpikrat zukommt, das aber nur eine geringe Ausdehnung hat.

110. **Mehrere flüssige Phasen.** Nachdem durch die eben mitgeteilten Untersuchungen für die Verhältnisse ternärer Gemenge mit einer flüssigen Phase eine anschauliche Kenntnis gewonnen worden war, wendete sich F. Schreinemakers den Gleichgewichten mit mehreren flüssigen Phasen zu, von denen er zunächst[1]) einige mögliche Fälle theoretisch bearbeitete. Experimentelle Forschungen begann er etwas später zu veröffentlichen.

Die erste dieser Arbeiten[2]) bezieht sich auf die Gleichgewichte zwischen Wasser, Chlornatrium und Bernsteinsäurenitril. Die Gleichgewichte des Wassers mit Chlornatrium sind bekannt; das mit dem Nitril ist S. 870 geschildert worden. Chlornatrium und Nitril sind ohne erhebliche Einwirkung auf einander; ersteres löst sich etwas im flüssigen

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 93 und 515. 1897.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **23**, 417. 1897.

Nitril. Die Gleichgewichte der drei Bestandteile ändern sich erheb
mit der Temperatur.

Wenn wir die Gleichgewichte bei sehr tiefen Temperaturen (u
— 22°), wo Eis als Phase auftreten kann, ausser Betracht lassen
haben wir zunächst bis + 18·5° das Bild Fig. 329, wo Wasser,
und Nitril durch die Buchstaben W, S und N bezeichnet sind. S
N sind fest, und wir haben daher die gesättigten Lösungen von
in nitrilhaltigem Wasser von l bis b, und die gesättigten Lösungen
Nitril in salzhaltigem Wasser von P bis b. In N b S ist festes
und festes Nitril mit der Lösung b im Gleichgewicht.

Oberhalb 18·5° bildet sich eine zweite flüssige Schicht mit
waltendem Nitril aus und von der Seite WN aus entwickelt sich d
die Projektion einer entsprechenden Regelfläche. Bei Temperature

Fig. 329.

Fig. 330.

29° kann aber auch noch festes Nitril mit gewissen Lösungen beste
und daraus ergiebt sich ein ziemlich verwickeltes Bild, Fig. 330. S
man Wasser zum festen Nitril, so entsteht zunächst eine Lösung z
vorwiegendem Nitril. Setzt man mehr Wasser zu, so vermehrt
die flüssige Phase; überschreitet man die Menge z, so entsteht zunä
eine homogene Lösung, die aber bei geringer Zunahme des Was
von y′ ab, eine zweite flüssige Phase y_1 ausscheidet. Vermehrung
Wassers über y_1 hinaus ergiebt wieder eine homogene Lösung von N
diesmal mit vorwiegendem Wasser.

Ein Zusatz von Salz ändert zunächst diese Verhältnisse nicht,
kürzt aber das Gebiet z y′ zwischen der Sättigung mit festem Nitril
der Bildung zweier Flüssigkeiten, bis schliesslich beide Punkte zusamn
treffen. Es entsteht ein erstes Dreiphasendreieck NIL′IL_1, in welc
festes Nitril neben zwei flüssigen Phasen besteht.

Noch mehr Kochsalz lässt die nitrilreichere Lösung verschwin
es bleibt nur die wasserreichere übrig, und das Feld NIL_1II stellt

sättigte Lösungen von festem Nitril in salzhaltigem Wasser dar, woran sich wieder das Feld NIIS schliesst, welches Gleichgewichte beider fester Bestandteile mit Lösung II darstellt. IILS endlich sind wieder Lösungen neben festem Salz allein.

Wir haben es also hier mit dem S. 1091 erwähnten ungewöhnlicheren Falle zu thun, der durch die Mitwirkung einer anderen festen

Fig. 331.

Fig. 332.

Phase (S) etwas compliziert worden ist. Die grosse chemische Unähnlichkeit zwischen Kochsalz und Äthylencyanid ist wohl die Ursache dafür.

Bei steigender Temperatur wird das Gebiet I L_1 II N immer schmäler, bis es bei 29° verschwindet. Es tritt dann Fig. 331 ein. Wir haben im Gebiet N c' c_1 S einen nonvarianten Punkt erhalten, in welchem zwei feste Phasen S und N neben zwei flüssigen c' und c_1 und Dampf bestehen.

Fig. 333.

Wird diese Temperatur überschritten, so muss das Vierphasenfeld zerfallen, aber in anderem Sinne, als es vorher zusammengetreten war. Es geschieht dies, indem der Punkt c' in eine Linie auseinandergeht, wodurch Fig. 332 entsteht. Es kann nun nicht mehr festes Nitril im Gleichgewicht mit zwei flüssigen Phasen sein, wohl aber festes Salz. Hierdurch entstehen folgende Felder. Setzt man zu Nitril und Salz Wasser, so entsteht wie früher eine mit beiden gesättigte (nur viel konzentriertere, Lösung IV, indem der Punkt IV in Fig. 332 dem Punkt b in Fig. 329 entspricht. Von IV aus verlaufen die beiden Sättigungslinien IV z für N und IV III L' für S. Wird nun die Wassermenge vermehrt, so dass man nach S III L_1 III L' gelangt, so haben wir festes

Salz neben zwei flüssigen Phasen, und schliesslich setzt sich die Sättigun linie für Salz III L_1 l daran. Das Feld $y_1 y'$ III L' III L_1 ist das der flüssigen Phasen bei wechselndem Kochsalzgehalt.

Fig. 334.

Fig. 335.

Bei Temperaturerhöhung verkleinert sich das Feld N z IV, da sich dem Schmelzpunkt des Nitrils bei Gegenwart von Wasser näh

Fig. 336.

Ist dieser erreicht, so verschwindet das Feld, und es entsteht Fig. 3 der einfachere S. 1091 beschriebene Fall der Lösung eines festen Sto in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Weitere Steigerung der Temperatur bewirkt ein Zusammentreten der Punkte y_1 und y', da beide Flüssigkeiten zunehmend löslicher in einander werden. Im kritischen Lösungspunkte Wasser/Nitril bei 55·5° fallen sie zusammen, und darüber hinaus löst sich die Regelfläche von der Seite WN los, Fig. 334, indem sie den kritischen Punkt a mitnimmt.

Weitere Erhöhung der Temperatur bewirkt endlich auch das Verschwinden der Regelfläche, die sich derart zusammenzieht, dass die Punkte III L_1 und III L' mit dem kritischen Lösungspunkte a zusammenfallen. Dies tritt bei 145·5° ein. Von da ab sind alle Lösungen homogen und man kann nicht mehr, wie zwischen 55° und 145·5° gewisse homogene Lösungen von Wasser und Nitril durch Zusatz von Kochsalz in zwei flüssige Phasen zerfallen lassen. Das entsprechende Bild ist Fig. 335.

Eine Übersicht aller dieser Verhältnisse gewährt Fig. 336, wo die Temperaturachse nicht nach oben, sondern nach hinten genommen ist. Man wird die Bedeutung der verschiedenen Flächen an der Hand der Figuren 329 bis 335 leicht erkennen, da sie übereinstimmend bezeichnet sind. Die schraffierte Fläche ist die der zwei flüssigen Phasen. Die quer verlaufenden Linien sind Isothermen.

In einer darauf folgenden Abhandlung[1]) berechnet Schreinemakers eine Anzahl älterer und neuerer Beobachtungen anderer Forscher, so weit die überall unvollständigen Angaben es zulassen. Besondere Verhältnisse ergeben sich dabei nicht. Ebenso enthält die Untersuchung, welche E. H. Klobbie[2]) unter Schreinemakers Leitung über das Gebilde Wasser, Äther, Malonsäure anstellte, ausser den Lösungslinien der Malonsäure für Wasser und Äther, Fig. 337, die beim Schmelzpunkt der Malonsäure, 132°, mit völliger Mischbarkeit enden, und der Lösungslinie Äther-Wasser (Fig. 338), nur eine Isotherme des ternären Gebildes für 15°. Fig. 339 zeigt die Verhältnisse; Wasser, Äther, Säure sind mit W, E,

Fig. 337.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **23**, 649. 1897.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **24**, 615. 1895.

S bezeichnet. In cd liegt die Lösungslinie der festen Malonsäur Äther-Wasser vor, während ab die Grenzlinie der zweiten flüss Phase ist. Während also jedes Gemenge aus Scd in gesättigte Lö und feste Säure zerfällt, trennt sich jedes Gemenge im Raum al zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, während endlich Gemenge im F WcdEab sich homogen lösen. Zwischen a und b liegt auf der Gr linie ein kritischer Punkt.

111. **Drei flüssige Schichten.** Das erste eingehend untersu Beispiel, wo neben festen Phasen drei flüssige Schichten auftreten

Fig. 338.

Fig. 339.

gleichfalls von Schreinemakers[1]) geliefert worden. Es bezieht sich die Stoffe Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril, und die auftret den, ziemlich verwickelten Verhältnisse las sich am besten mittelst der Isothermen üb sehen.

Fig. 340.

Fig. 340 gilt für Temperaturen unter —4 Bei dieser Temperatur sind Wasser (W) u Nitril (N) fest, während Äther (E) flüssig blei Es giebt daher die beiden Lösungslinien yl u xl, welche in l zusammentreffen, wo beide fe Phasen gleichzeitig neben einer bestimmten Lösung bestehen können.

Bei — 4·5° spaltet sich die bis dahin einheitliche Lösung in z nicht mischbare Flüssigkeiten; die neu auftretende hat die Zusamm setzung K_2 und es entsteht eine entsprechende Verbindungslinie K_2l, der sich die Linien NK_2 und WK_2 als fest-flüssige Gleichgewichte sellen. Fig. 341 zeigt die Erscheinung.

Wenn nun die Temperatur steigt, so gehen die Linien NK_2 u

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 25, 543. 1898.

WK_2 in Kegel (bez. deren Projektionen) auseinander, indem sich von dort aus zwei Sättigungslinien ausbilden. Die Linie K_2 l, deren beide Enden flüssige Phasen darstellen, muss sich dagegen in die Projektion einer Regelfläche ausbreiten. Während also K_2 in ein Dreieck auseinandergeht, verlängert sich l nur in eine Linie und das Ergebniss wird durch Fig. 342 dargestellt.

Man kann es einfach als die Folge davon auffassen, dass inmitten des Gesamtfeldes eine Regelfläche, zwei flüssige Phasen darstellend, auf-

Fig. 341.

Fig. 342.

Fig. 343.

Fig. 344.

tritt, entsprechend einer Mittelfalte in der ζ-Fläche (S. 1040). Hierdurch werden die beiden von N und W ausgehenden Kegel in je zwei Stücke gespalten, und zwischen ihnen bleibt der Rest der Regelfläche stuv bestehen.

Hierdurch entstehen zunächst drei Dreiphasendreiecke, nämlich Nsv und Wtu für jeden der beiden festen Stoffe mit je zwei Lösungen, und WNr für eine Lösung neben beiden festen Stoffen Eis und Nitril.

Ferner sind vier Gebiete mit einer festen und einer flüssigen Phase vorhanden, nämlich Nrs, Nvx, Wrt und Wuy.

Drittens ist das Gebiet mit je zwei flüssigen Phasen **svut** inm des Feldes da.

Endlich giebt es zwei Gebiete homogener Lösungen **rst** und Ey

Steigert man die Temperatur, so verkleinert sich der Teil des Wasserkegels und verschwindet bei — 3·8°, der Temperatur Gleichgewichts zwischen Eis und Äther. Die entsprechend vereinf Darstellung zeigt Fig. 343.

Eine weitere geringe Temperaturerhöhung lässt den Punkt r ir weiter an den Rand WN rücken; d. h. die mit Eis und Nitril im Gl gewicht stehende Flüssigkeit wird immer ärmer an Äther und schl lich erreicht der Punkt r die Linie WN in dem kryohydratischen Pu des Nitrils.

Von hier ab haben wir Fig. 344, wo wir den in Fig. 303, S. : angegebenen Fall wiederfinden, nur dass noch ein kleiner Kegel Eis ausserdem unabhängig besteht.

Fig. 345.

Zwischen — 2° — 1° tritt ein neuer Flü keitspunkt w, Fig. 344 der sich ganz ähnlich Punkt K_2 in Fig. 341 hält. Er bewirkt eine Spaltung des N-Kegels. nun aus drei Teilen steht, und die Ausbild zweier neuer Kegelfläc entsprechend dem stande, dass jetzt die Flüssigkeiten paarweise einander im Gleichgew sein können. Fig. 345 l sich trotz ihres verwickelten Aussehens unter diesem Gesichtspunkte le verstehen.

Die drei Teile des Nitrilkegels sind **Nae**, **Nfg** und **Nhd**. An schliessen sich die Dreiphasenfelder **Nef** und **Ngh**, in denen festes N mit je zwei nicht mischbaren Lösungen im Gleichgewicht ist.

Ferner sind die drei Regelflächen efn_3n_2, ghn_1n_3, bcn_1n_2 vorhan in jeder sind je zwei flüssige Phasen im Gleichgewicht. Zwischen il besteht das Dreiphasenfeld $n_1n_2n_3$; ein beliebiges Gemenge innerhalb selben zerfällt in die drei nicht mischbaren Flüssigkeiten n_1, n_2, n

Wir können somit Fig. 345 **auffassen als die allgemeine Feldtei**

Fig. 263a, S. 1032, für drei flüssige Phasen, welche durch das Eindringen eines Kegels fest-flüssig, der von einem der Bestandteile ausgeht, gestört wird (S. 1096).

Die weitere Steigerung der Temperatur lässt die Stücke des N-Kegels nach einander verschwinden, indem die Punkte e und h sich dem entsprechenden Rande nähern. Zuerst geschieht dies mit e bei 18·5°, und es entsteht bei höheren Temperaturen Fig. 346. Bei 36° tritt h (und natürlich gleichzeitig g) in die Seite NE, und weiterhin entsteht Fig. 347, indem beide in g endende Felder sich von einander zurückziehen. Der N-Kegel ist dadurch wieder einheitlich geworden.

Er wird bei steigender Temperatur immer kleiner und verschwindet bei dessen Schmelzpunkt ganz. Dann bleibt nur die typische Fig. 263a, S. 1032 übrig.

Fig. 346.

Fig. 347.

Deren Verhalten bei weiterer Temperatursteigerung ist durch die Verkleinerung des Feldes $rr'n_3n_2$ gekennzeichnet, welche schneller erfolgt, als die der anderen Felder. Bei der kritischen Lösungstemperatur des Nitrils in Wasser ist das ganze Feld in einen Punkt zusammengeschrumpft; die Linien n_1n_2 und n_1n_3 fallen zusammen und wir haben nur noch zwei Schichten übrig, welche weiterhin eine Feldteilung wie Fig. 263, o S. 1032 ergeben, indem gleichzeitig der aus $rr'n_3n_2$ entstandene Punkt sich ins Innere des Feldes zurückzieht.

Das weitere Schicksal dieses Gemenges ist nicht untersucht worden, doch lässt es sich absehen. Das Zweiphasenband, welches zwischen den Seiten EW und EN verläuft, wird sich schliesslich von einer der beiden Seiten (wahrscheinlich EN) ablösen, indem die beiden Flüssigkeiten vollständig löslich werden. Es entsteht dann die Form Fig. 263 r, S. 1032, in welcher Gestalt das Regelfeld der zwei flüssigen Phasen zuletzt

verschwindet, ob am Rande oder in der Mitte, lässt sich nicht im aus bestimmen.

112. **Zweimal zwei flüssige Schichten.** In den bisherigen F bildete nur eines der drei Paare der drei Bestandteile für sich flüssige Schichten. Eine Arbeit von Schreinemakers[1] über die Gl gewichte zwischen Wasser, Bernsteinsäurenitril und Benzoësäure handelt den Fall, dass zwei solche Paare je zwei flüssige Schic bilden. Dabei liegt aber die kritische Lösungstemperatur des Paares (Wasser, Nitril) unterhalb der niedrigsten Temperatur, bei we das andere Paar (Wasser, Benzoësäure) wegen des Festwerdens Bestandteils zwei Schichten bilden kann.

Über die Lösungslinien Wasser-Nitril ist das Nötige bereits (S. mitgeteilt worden; ebenso über die Linie Wasser-Benzoësäure (S. Benzoësäure und Nitril ergeben zwei gewöhnliche Lösungslinien, die in einem eutektischen Punkte bei etwa 44° schneiden.

Bei Temperaturen unter — 1·2° liegen lauter feste Phasen vor; — 1·2° schmilzt das Eis und es bildet sich ein nonvarianter Punkt den drei festen Bestandteilen, gesättigter Lösung mit vorwiegen Wasser und Dampf. Von den fünf Gleichgewichtslinien, die von die Punkte ausgehen, sind drei Lösungslinien; die vierte enthält die festen Bestandteile neben Dampf, die fünfte die drei festen Bestand neben Lösung ohne Dampf. Erstere verlaufen vom fünffachen Pu aus nach höheren Temperaturen, letztere umgekehrt. Aus bekan Gründen betrachten wir nur die drei ersten und benutzen folgende zeichnungen: E = Eis, B = feste Benzoësäure, N = festes Nitril, Lösung, D = Dampf.

Von den drei Lösungslinien verlaufen die beiden LBED und LN nur sehr kleine Strecken, nämlich bis zu den kryohydratischen Punl von N und B. Dagegen ist die Linie LBND, welche als feste Ph Nitril und Benzoësäure enthält, länger und endet in einem neuen varianten Punkte, indem zwei flüssige Schichten auftreten, von de eine, L_w, vorwiegend Wasser, die andere, L_c, vorwiegend die bei anderen Bestandteile enthält. Die Bildung der Schicht L_c erfolgt auf Kosten von $L_w + B + N$.

Von diesem nonvarianten Punkte $L_w L_c N B D$ gehen ausser eben betrachteten Linie $L_c N B D$, die zu diesem Punkte unter Temp turanstieg verlief, vier weitere Gleichgewichtslinien aus. Die da freie Linie $L_w L_c N B$ betrachten wir nicht, da sie die sehr ger

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 237. 1898.

Verschiebung des Gleichgewichts mit dem Druck darstellt. Es bleiben also die drei Linien B N L_c, B L_w L_c und N L_w L_c übrig.

Von diesen verläuft B N L_c bis zum eutektischen Punkte B N mit steigender Temperatur. Vorher hatten wir die Linie B N L, welche die gleichen festen Phasen enthielt, und im zweiten nonvarianten Punkte springt die Lösung von der Zusammensetzung L_w, die sie dort erreicht, in die Zusammensetzung L_c der zweiten flüssigen Phase über. Die Gesamtlinie zeigt also ein ganz ähnliches Verhalten, wie ein binäres Gemenge mit einer festen Phase, die unter der gesättigten Lösung schmilzt. Auch hier (z. B. bei Benzoësäure und Wasser) hat man erst die wässerigen Lösungen neben fester Säure; bei 95° schmilzt diese, und ihre Lösungslinie springt in die Gleichgewichte mit flüssiger, wasserarmer Schmelze über.

Die Linie N L_w L_c stellt die Gleichgewichte des festen Nitrils mit den beiden Schichten dar. Sie verläuft gleichfalls nach ansteigenden

Fig. 348.

Fig. 349.

Temperaturen und endet bereits bei 18·5°, dem Punkte, wo Wasser und Nitril ohne Benzoësäure zwei flüssige Schichten geben. Der Schmelzpunkt des Nitrils unter Wasser wird also durch Benzoësäure erniedrigt; dies geschieht, weil sich diese vorwiegend in die Schicht L_c begiebt.

Sehr merkwürdig verhält sich die letzte Linie L_w L_c B D. Sie verläuft gleichfalls nach ansteigender Temperatur und endet bei 51°. Bei 87° tritt sie aber wieder auf, um endgültig bei 95° zu verschwinden.

Dies rührt daher, dass bei 51° die beiden Flüssigkeiten L_w und L_c identisch werden und einen kritischen Lösungspunkt aufweisen. Bei 87° erscheint ein neuer, unterer kritischer Lösungspunkt.

Der Überblick über diese verwickelten Erscheinungen wird am besten mittelst der aufeinanderfolgenden Isothermen gewonnen, zu deren Betrachtung wir uns wenden.

Fig. 348 zeigt die Isothermen bei etwa 12°, der Temperatur des fünffachen Punktes. Die mit festem Nitril im Gleichgewicht stehenden

Lösungen sind zy, die mit Benzoësäure sind xy; in y sind die be festen Phasen mit der Lösung y im Gleichgewicht. Gleichzeitig b sich die zweite flüssige Phase aus, die durch den Punkt f_1 da stellt wird.

Bei höherer Temperatur entsteht die Form Fig. 349, indem Punkt f_1 der zweiten Flüssigkeit in das Dreieck $f_1 f_2 f_3$ auseina geht. Ausser der Lösungslinie xy_1 mit L_w zeigt die Benzoësäure die Lösungslinie $f_1 f_2$ mit der Flüssigkeit L_c und dazwischen liegt Dreiphasendreieck $B y_1 f_1$, in welchem feste Benzoësäure mit be Flüssigkeiten im Gleichgewicht ist. Ganz gleiche Verhältnisse tı mit dem Nitril ein und wir haben gleichfalls die beiden Lösungsl: $z y_2$ und $f_2 f_3$, und dazwischen das Dreiphasenfeld $N y_2 f_2$. In Gebiete $y_1 y_2 f_2 f_1$ zerfällt dagegen jedes Gemenge in zwei Flüssigk

Fig. 350.

Fig. 351.

ohne feste Phase, indem jedem Punkte von $y_1 y_2$ ein Punkt von entspricht. Das Feld $f_1 f_2 f_3$ endlich stellt homogene Flüssigkeiten

Steigt die Temperatur, so nähert sich das Dreieck $f_1 f_2 f_3$ der S WN und bei 18·5°, der kritischen Lösungstemperatur von Wasser Nitril, fällt f_2 in die Seite WN. Weitere Steigerung der Temper bringt Fig. 350 hervor.

Während hier die Gleichgewichte mit fester Benzoësäure wes lich unverändert geblieben, treten neue beim Nitril auf. Das un Dreieck $N z y_2$ ist verschwunden, d. h. es giebt keine Lösungen L_w m festem Nitril, sondern nur solche mit L_c. Die frühere Regelfl $y_1 y_2 f_2 f_1$ ist an den Rand WN getreten und erscheint als $y y_1 z_1 z$, das homogene Dreiseit $f_1 f_2 f_3$ ist in das Vierseit $z z_1 v_1 v$ übergegan Die Fig. 350 gilt etwa für 24°.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur rücken y und z zusam und vN verkürzt sich. Dadurch dehnt sich Gesamtfeld Bxv in weiter aus und geht schliesslich über das ganze

stellt den Zustand bei 51° dar, wo dieser Vorgang eben vollendet ist, indem die beiden Punkte y z der Regelfläche y_1 y z z_1 in einen kritischen Punkt zusammengetreten sind. Da die Temperatur nur wenig unter dem Schmelzpunkt des Nitrils liegt, ist dessen Feld bei N sehr klein geworden. Steigert man die Temperatur noch etwas, so trennt sich die Regelfläche ab und man hat Fig. 352, wo feste Benzoësäure nur noch mit je einer Lösung, nicht aber mehr mit je zwei flüssigen Schichten im Gleichgewicht ist. Inzwischen ist auch das homogene Flüssigkeitsfeld an den Rand getreten (bei 44° liegt der eutektische Punkt BN) und der Punkt v, Fig. 350, ist in zwei Punkte v w auseinandergetreten. Beim Schmelzpunkt des Nitrils, 54·5°, verschwindet auch noch das kleine Feld v v_1 N und das ganze Dreieck wird nur noch vom heterogenen Lösungkegel der Benzoësäure, der von B ausgeht, und den homogenen Lösungen aus drei Bestandteilen, die sich an W N lehnen,

Fig. 352. Fig. 353. Fig. 353b.

eingenommen. Die Lösungslinie zieht sich, entsprechend der zunehmenben Löslichkeit der Benzoësäure, mehr und mehr nach B zurück. Dabei bereitet sich aber ein neuer Vorgang vor, dessen Anzeichen eine Wendung der Linie gegen die Seite W B ist, wo bei höheren Temperaturen die beiden flüssigen Phasen auftreten, die aus Wasser und Benzoësäure entstehen können.

Zunächst ist nur ein Wendepunkt vorhanden, dessen Tangente erst die Seite N B schneidet; der Schnittpunkt rückt bei steigender Temperatur mehr und mehr nach B und fällt schliesslich hinein, Fig. 353. Weitere Temperaturerhöhung würde einen unmöglichen Verlauf der Lösungslinie bewirken[1]) und daher muss eine neue Phase entstehen. Fig. 353b zeigt das Ergebnis: der Wendepunkt h ist in zwei Punkte y und z auseinandergetreten und es ist mitten im Dreieck eine Regelfläche mit nicht mischbaren Flüssigkeitspaaren entstanden, welche bei u einen

[1]) Die Erscheinungen sind entsprechend den S. 875 geschilderten bei binären Gebilden aufzufassen.

kritischen Lösungspunkt hat. Das Dreieck yzB enthält zwei Fl
keiten neben fester Benzoësäure.

Die Vorgänge bei weiterer Temperaturerhöhung lassen sic
leicht übersehen. Zunächst tritt y in die Seite WB, dann z, und
trennt sich die Regelfläche yuz von der Lösungslinie der festen B
säure ab. Dies geschieht bei 95°, der Temperatur, wo feste B
säure unter reinem Wasser schmilzt. Fig. 354 stellt diesen Zustan
Geht man weiter, so erreicht man zunächst den kritischen Lösung
der Benzoësäure, wo die Regelfläche yuz verschwindet, und e
den Schmelzpunkt der Benzoësäure, 120°, wo auch der Lösungskege
verschwindet. Hierüber giebt es nur noch homogene Flüssigkei
allen möglichen Mischungsverhältnissen.

113. Zwei Wendepunkte. Die eben erwähnte Erscheinun
Auftretens von Wendepunkten in der Lösungslinie und des dam

Fig. 354.

Fig. 355.

sammenhängenden Auftretens der Entmischung bei steigender Te
ratur ist offenbar eine Folge des Umstandes, dass der fragliche
Stoff, die Benzoësäure, bei steigender Temperatur unter
Lösungsmittel schmilzt. Wendet man zwei Lösungsmittel an,
sich ähnlich dem Wasser verhalten, so gewinnt man zwei der
Wendepunkte. Der Fall ist von Schreinemakers an Bernsteinsäure
neben Wasser und Alkohol[1]) nachgewiesen worden.

Wir übersehen die Verhältnisse wieder am besten an den Isothe
Sehen wir von den niederen Temperaturen ab, bei denen Eis als
Phase besteht (sie gehen wegen des sehr tiefen Erstarrungspunkte
Alkohols bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes), so haben wi
nächst ein sehr einfaches Bild. Vom Punkte N (Nitril) aus geh
Lösungskegel in das dreieckige Feld hinein, dessen Grenzlinie i
Nähe der Seite WA (Wasser-Alkohol) verläuft. Es zeigt sich,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 27, 95. 1898.

Gemenge von beiden stärker lösend auf das Nitril wirken, als jeder Bestandteil für sich; die Linie zeigt also in der Mitte eine gegen die Ecke N gerichtete Ausbuchtung. Dies ist der Zustand bei etwa $+ 2^0$.

Bereis bei $4{\cdot}5^0$ ist diese Ausbuchtung so stark geworden, Fig. 355, dass zwei Wendepunkte auftreten[1]) und die Tangente des rechten Wendepunktes c durch die Ecke N geht. Dies ist das Signal für das Auftreten „unmöglicher“ Zustände, und bei etwas steigender Temperatur zerfällt dann auch hier die Lösungslinie in zwei getrennte Stücke, dem Auftreten zweier flüssiger Phasen entsprechend. Fig. 356 zeigt die Isothermen für 5^0.

Das Gebiet $s_1 s_2 \alpha$ ist das der beiden flüssigen Phasen mit dem kritischen Lösungspunkt α.

Geht man mit der Temperatur noch etwas aufwärts, so entsteht auch an der Wasserseite ein Gebiet mit zwei flüssigen Phasen. Fig. 357

Fig. 356.

Fig. 357.

stellt den Zustand bei $5{\cdot}5^0$ dar. Die Transversale l A lässt noch verwickeltere Änderungen erkennen, als im vorigen Falle. Denn von dem Gemenge aus viel Nitril neben gesättigter wässeriger Lösung aus gelangt man durch Zusatz von mehr und mehr Alkohol durch folgende Änderungen hindurch:

---

[1]) Die in Fig. 357 gezogene Gerade A l lehrt folgende Eigentümlichkeit dieses Gebildes erkennen. Stellt man ein Gemenge aus gleichen Molen Nitril und Wasser her, so erhält man eine gesättigte Lösung nebst vielem festen Nitril. Wird hierzu Alkohol gesetzt, so geht schnell mehr und mehr Nitril in Lösung, und man erreicht bald den Punkt p, wo alles gelöst ist. Weiterer Alkohol lässt die Flüssigkeit zuerst homogen, bringt aber bei n einen Niederschlag von festem Nitril hervor (falls Übersättigung vermieden wird), der sich erst vermehrt und dann vermindert, bis er bei o wieder verschwunden ist. Von dort bis zu reinem Alkohol bleibt die Lösung wieder homogen. Wir können also durch blossen Alkoholzusatz nacheinander an denselben Stoffen Lösung, Fällung und wieder Lösung hervorrufen.

Fig. 358.

Fig. 358 b.

Nitril reichere übrig. Weiterer Zusatz von Alkohol lässt zunächst die Flüssigkeit homogen; dann tritt aber wieder eine Scheidung in zwei Flüssigkeiten ein, deren Zusammensetzung zuerst veränderlich ist. Dann scheidet sich wieder festes Nitril aus und die beiden Flüssigkeiten werden konstant in der Zusammensetzung, bleiben aber in den relativen Anteilen veränderlich. Dann verschwindet die an Nitril reichere Schicht und wir haben wieder festes Nitril neben gesättigter Lösung. Die Menge des ersteren nimmt dann mehr und mehr ab und wir enden mit einer ungesättigten Lösung von Nitril in fast reinem Alkohol.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nähern sich die beiden Regelflächen den Dreiecksseiten, und zwar müssen notwendig zwei entsprechende Punkte, etwa s_1 und s_2, gleichzeitig in die Dreiecksseite eintreten, da eine ternär zusammengesetzte flüssige Phase nicht mit einer binär zusammengesetzten im Gleichgewicht sein kann. Dies geschieht zunächst an der Seite NA, und es entsteht Fig. 358 bei 13°. Gleiches geht mit der anderen Kegelfläche vor, und bei 18° entsteht Fig. 358b. Die Deutung dieser Isothermen macht gar keine Schwierigkeiten.

Eine weitere Steigerung der Temperatur lässt die Regelflächen immer kleiner werden, während sich gleichzeitig der Kegel des festen Nitrils, entsprechend seiner zunehmenden Löslichkeit, gegen den Punkt N zurückzieht. Bei 31° verschwindet die rechte Regelfläche, bei 54·5°, dem Schmelzpunkte des Nitrils der Kegel, bei 55·5° endlich auch die linke Regelfläche und das ganze Gebiet ist homogen geworden.

Fig. 359 giebt eine räumliche Darstellung dieser Verhältnisse, indem die aufeinanderfolgenden Isothermen nach einer horizontalen Temperaturaxe aneinander gereiht worden sind. Nach den vorangegangenen Darlegungen wird das Verständnis dieser Figur keine Schwierigkeiten machen, zumal eine Anzahl von Isothermen durch starke Linien hervorgehoben ist.

114. **Wasser, Phenol und Anilin.** Diese Combination verhält sich nach den Untersuchungen von Schreinemakers[1]) folgendermassen. Während bekanntlich Wasser sowohl mit Phenol wie mit Anilin bei niederen Temperaturen koëxistente Flüssigkeitspaare bildet, welche bei 68°, bez. 167° kritische Punkte haben, mischen sich Phenol und Anilin in allen Verhältnissen. Hiernach befinden sich an zwei Seiten des darstellenden Dreiecks unter 68° je zwei entsprechende Flüssigkeitspunkte und es gehen von ihnen Regelflächen aus, während die dritte Seite (Phenol-Anilin)

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **29**, 577. 1899.

keine Teilung aufweist. Es ist also von Fig. 263, S. 1032 entweder der Fall o oder g möglich. Der Versuch ergab, dass der Fall o eintritt. Demgemäss kann weder ein Zweiflüssigkeitsgemenge Phenol-Wasser durch Anilin, noch auch Anilin-Wasser durch Phenol homogen gemacht werden, sondern jedes beliebige Gemisch von Phenol und Anilin zerfällt durch Zusatz einer genügenden Wassermenge in zwei nicht mischbare ternäre Lösungen. Fig. 360 zeigt diese Verhältnisse.

Erhöht man die Temperatur, so tritt bei 68° der kritische Punkt Phenol-Wasser ein; die Punkte a und b fallen zusammen, und bei weiterer Temperaturerhöhung löst sich die Regelfläche von der Seite Wasser-Phenol ab und nimmt die Gestalt Fig. 263, r (S. 1032) an. Die Fläche wird bei weiterer Erwärmung immer kleiner, und verschwindet bei 167°, der kritischen Temperatur des Paares Wasser-Anilin, in einen Punkt der Seite WAn.

Fig. 360.

Fig. 361.

Von dem Augenblicke an, wo sich die Regelfläche von der Seite WPh loslöst, erhält sie einen ternären kritischen Punkt, und die Gesamtheit dieser Punkte bildet bei steigender Temperatur eine „kritische Linie", welche die beiden binären kritischen Punkte stetig verbindet. In Fig. 361 sind einige der folgeweisen Grenzen der Regelfläche angegeben; $a_2 a_3 a_4 a_5$ stellt die kritische Linie dar.

Daneben ist noch eine andere Linie $a_2 K_2 K_6 a_5$ angegeben, deren Punkte K für die zugehörigen Temperaturen die grösten Werte des Verhältnisses Anilin : Phenol angeben, bei welchem noch durch Wasserzusatz eine Trübung infolge der Bildung zweier Schichten stattfindet. Man erhält diese Punkte, indem man von W Tangenten Wf_2, Wf_6 an die Grenzkurven legt. Wie ersichtlich fallen diese Punkte nicht mit den kritischen zusammen: ein Verhalten, das den entsprechenden Eigenschaften binärer Gemenge bei deren kritischen Temperaturen flüssig-dampfförmig an die Seite zu stellen ist.

Die kritischen Punkte a_3, a_4, welche sich zu der kritischen Linie vereinigen, kennzeichnen somit das Verhalten der Gemenge bei Temperaturerhöhung, während die Punkte der K-Linie gewissermassen kritische Punkte für den Wasserzusatz darstellen.

Schreinemakers, welcher diese Linien einer eingehenderen Betrachtung[1]) unterzogen hat, nennt die erste die Linie der kritischen Temperaturen, die zweite die der kritischen Lösungen.

Man übersieht alsbald, dass die räumliche Gestalt dieser Linien im Temperaturprisma eine sehr verschiedenartige sein kann. Neben dem einfach aufsteigenden Verlauf ist das Auftreten von Maximal- oder Minimalpunkten möglich; auch können Wendepunkte auftreten. Schreinemakers führt a. a. O. die damals bekannten Beispiele für die verschiedenen Möglichkeiten an.

115. Feste binäre Verbindung. Einen Fall, in welchem eine binäre Verbindung in fester Gestalt auftritt, hat Schreinemakers[2]) untersucht. Es handelt sich um das Gebilde Wasser-Anilin-Phenol; die beiden letztgenannten Stoffe geben eine leicht zerfallende Verbindung zu gleichen Molen, welche bei 17·3° schmilzt. Unterhalb dieser Temperatur haben die Isothermen eine Gestalt, wie sie schematisch in Fig. 362 für eine Temperatur zwischen 15° und 17° dargestellt ist.

Fig. 362.

Um P (Phenol) liegt zunächst ein Lösungskegel, der nirgendwo unterbrochen ist. Anilin ist flüssig, hat also keinen Lösungskegel, ebenso Wasser. An der Seite PW liegen die beiden Punkte c und d, welche die beiden koëxistenten Lösungen von Phenol und Wasser darstellen; e und f sind die entsprechenden Punkte für Anilin und Wasser; von beiden Paaren ab erstrecken sich die zugehörigen Zweiflüssigkeitsgebiete ins Innere.

Die feste Verbindung V hat einen mehrfach unterbrochenen Lösungskegel. Mit reinem Phenol bildet sie zunächst die gesättigte Lösung h, welche beim Zusatz von Wasser sich längs der Linie h L_c ändert. In

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 29, 592. 1899.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 30, 460. 1899.

L_e spaltet sich die bis dahin homogene Lösung in die beiden flüs[sigen]
L_e und L_d und wir haben das Dreiphasendreieck $V L_e L_d$, in wel[chem]
die beiden Lösungen konstant bleiben.

Durch Veränderungen der Mengenverhältnisse (Zusatz von A[nilin])
kann die Flüssigkeit L_e zum Verschwinden gebracht werden. Wir [er]halten dann eine andere Reihe $L_d L_d'$ von Lösungen, die in Bezug [auf]
festes V gesättigt sind. Weiteres Anilin giebt dann ein zweites Flü[ssig]keitspaar, L'_d und L'_e, im Gleichgewicht mit V, und endlich wieder [eine]
Sättigungslinie $L'_e g$ von V mit Lösungen, die zunehmend weniger W[asser]
enthalten, bis in g die Lösung wasserfrei ist.

Bei steigender Temperatur sind zwei Möglichkeiten vorhanden. [Es]
können entweder die beiden Punkte L_d und L'_d einander näher rü[cken],
bis sie zusammenfallen. Dann verschwindet der mittlere Teil [des]
Lösungskegels und es liegen zwei Dreiphasendreiecke V und je [zwei]
Lösungen nebeneinander wie das in Fig. 296, S. 1080 dargestellt.
Weitere Temperaturerhöhung lässt dann erst eines und dann das an[dere]
dieser Dreiecke verschwinden, indem je zwei ihrer Eckpunkte zusamm[en]fallen.

Oder es wird zunächst eines der Dreiecke immer schmäler, indem [sich]
z. B. L_e der Linie $L_d V$ nähert und bei einer bestimmten Temper[atur]
in sie hineinfällt. Dann liegen die drei Punkte L_d, L_e und V in e[iner]
Geraden, d. h. L_e lässt sich aus L_d und V additiv zusammenset[zen].
Da L_e zwischen L_d und V liegt, so heisst dies, dass L_e in die be[iden]
anderen Phasen zerfällt. Beim Erwärmen auf diese Temperatur [wird]
also die Phase L_e immer geringer werden und schliesslich unabhän[gig]
von der Zusammensetzung verschwinden.

Da allgemein, wenn eine Phase die Zusammensetzung zweier and[erer]
koexistenter Phasen hat, die zugehörige Temperatur ein Maximum [oder]
ein Minimum sein muss (S. [illegible]), so folgt, dass diese Temper[atur]
gleich der [illegible] ist, [bei] welcher die Verbindung V neben diesen
Phasen bestehen kann[1].

[illegible]. **Alkoholisch-wässerige Salzlösungen.** Zahlreiche Beisp[iele]
für den Fall, dass mehrere flüssige [Phasen] erst im ternären Geb[iet]
entstehen, während die binären Zusammensetzungen keine [illegible],
R. R. de Bruyn untersucht. Den Typus dieser Erscheinungen st[ellen]
die „Schichtbildungen" dar, welche in wässerigem Alkohol durch gew[isse]
Salze entstehen. Diese sind seit sehr langer Zeit bekannt, da sc[h]
[illegible]

[1] Ein anderer Beweis findet sich bei Schreinemakers, Zeitschr. f. phys. Che[m.]
30, 465. 18[illegible].

[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 32, [illegible]. 1900.

früh die Versuche, wässerigen Alkohol durch Zusatz wasserbindender Salze zu konzentrieren, zu derartigen Beobachtungen geführt haben. Auch haben verhältnismässig früh (vgl. Bd. I) messende Untersuchungen an dieser Stelle eingesetzt, doch war die Fragestellung nicht sehr allgemein, und demgemäss waren auch die Ergebnisse begrenzt. Hier hat wieder einmal erst die Phasenlehre eine entscheidende Förderung durch Verallgemeinerung der Auffassung bewirkt.

Einen der einfachsten Fälle dieser Art ergiebt Ammoniumsulfat, Wasser, Alkohol. Fig. 363 stellt die Verhältnisse unterhalb 8° dar; Z bedeutet Salz, W Wasser, A Alkohol. Hier ist noch keine Schichtbildung vorhanden, sondern das Salz ist in Wasser reichlich (Punkt R), in Alkohol spärlich (Punkt Q) löslich, und beide Punkte sind durch

Fig. 363.

Fig. 364.

eine stetige Sättigungslinie verbunden. Die inbezug auf Z konvexe Gestalt dieser Linie lehrt, dass beim Vermischen zweier gesättigter Lösungen von verschiedenem Alkohol- und Wassergehalt jedesmal Ausscheidung festen Salzes eintreten muss, denn alle Verbindungsgeraden irgend zweier Punkte der Sättigungslinie liegen innerhalb des Lösungskegels, zerfallen also in festes Salz neben gesättigter Lösung.

Bei 8° tritt bei der Zusammensetzung W = 0·6, A = 0·2, Z = 0·2 eine Trennung der Sättigungslinie ein und es bildet sich das Zweiflüssigkeitengebiet OBP mit dem kritischen Punkte p, Fig. 364. Während in den übriggebliebenen Teilen des Lösungskegels 1 festes Salz neben einer gesättigten Lösung von veränderlicher Zusammensetzung besteht, haben wir in 2 zwei flüssige Phasen ohne festes Salz, in 3 zwei konstante Lösungen neben festem Salz und in 4 endlich homogene ungesättigte Lösungen. Die Zeichnung gilt für 15°. Die Untersuchung wurde bis 50° fortgeführt, ergab aber nur eine zunehmende Ausdehnung des Gebietes

2. In Fig. 365 sind die erhaltenen Beobachtungen räumlich nach de Temperaturaxe dargestellt. Die in der Abhandlung reichlich mitgeteilte

Fig. 365.

analytischen Daten können hier übergangen werden. Bemerkenswe ist, dass für ein konstantes Verhältnis zwischen Alkohol und Wasse der Salzgehalt, bei welchem die Schicht bildung eintritt, ganz verschieden Temperaturbeziehung zeigt. Bei alkoholreichen Gemengen steigt Temperatur und Salzgehalt gleichzeitig (Kurv 7 und 6 der Fig. 366; der Alkoholgehalt ist beigeschrieben); in der Gegen von 30% Alkohol treten Maxima au (Kurve 5 und 4), und wasserreichen Gemenge zeigen abnehmende Entmischungstemperatur mit steigenden Salzgehalt[1]).

Fig. 366.

Etwas verwickelter gestalten sic die Verhältnisse beim Kaliumkarbona weil dieses ein Hydrat mit $1^1/_2$ ode $2\,H_2O$ bildet. Fig. 367 stellt etwa

[1]) Die Figur ist nur schematisch und stellt die V

schematisch die Isothermen mit Wasser und Methylalkohol bei Zimmertemperatur dar; H ist der Punkt, welcher dem Hydrat entspricht. Die Ähnlichkeit mit Fig. 364 ist sehr gross. Das Zweiflüssigkeitenfeld OPB verschwindet bei — 35°. Auch hier wird durch Erhöhung der Temperatur die Schichtbildung bewirkt und befördert. Völlig entsprechend verhält sich die Zusammenstellung Kaliumkarbonat, Wasser, Äthylalkohol.

Bei Natriumsulfat, Wasser und Äthylalkohol können gleichfalls zwei Schichten erhalten werden; diese sind aber metastabil und zerfallen in festes Glaubersalz neben gesättigter Lösung. Fig. 368 stellt zunächst die stabilen Zustände dar; H ist Glaubersalz, Z wasserfreies Sulfat. Im Gebiete Z H S zerfällt das Gebilde in ein Gemenge der beiden festen Phasen neben der konstanten Lösung S: QS ist die Sättigungslinie für wasserfreies Salz, SR für Glaubersalz mit 10 H_2O.

Fig. 367.

Fig. 368.

Innerhalb des Gebietes liegt zunächst die metastabile oder labile Linie MN. Sie stellt eine Reihe entsprechender Punkte von je zwei koëxistenten Flüssigkeiten dar, zwischen denen ein kritischer Punkt liegt, dessen Lage nicht bekannt ist; ebensowenig ist der ganze Verlauf der Linie bekannt. Sie entspricht ganz der Linie OPB in Fig. 367. Eine genauere Untersuchung wurde dadurch vereitelt, dass äusserst leicht festes Salz auskrystallisierte und eine Lösung aus der Reihe RS entstand.

Ausserdem findet sich noch die metastabile Linie LU. Diese ist eine Sättigungslinie für eine feste Phase, nämlich das Salz $Na_2SO_4.7H_2O$, welches freiwillig aus stark übersättigten Glaubersalzlösungen auskrystallisiert (S. 718). Ebenso wie die für das Salz $Na_2SO_4.7H_2O$ gesättigte rein wässerige Lösung L konzentrierter ist, als die für Glaubersalz gesättigte, so verhalten sich auch die alkoholhaltigen Lösungen. Doch deutet die

Annäherung der beiden Kurven auf die Möglichkeit hin, dass zwischen U und S bei gewissen Temperaturen das Heptahydrat gegenüber alkoholreicheren Flüssigkeiten stabil werden könnte.

Erhöht man die Temperatur, so rückt der Punkt zunehmend nach der Seite ZW, und bei 32°, dem Umwandlungspunkte des Glaubersalzes fällt er in sie hinein. Darüber haben dann die Isothermen die einfache Gestalt wie Fig. 363. Doch lässt sich auch hier die metastabile Linie MN, d. h. die Bildung je zweier Flüssigkeitsschichten verfolgen.

117. **Natriumkarbonat, Wasser, Alkohol.** Eine weitere Verwickelung durch das Auftreten mehrerer fester Verbindungen liegt in einer Untersuchung von C. H. Ketner[1]) über wässerig-alkoholische Lösungen von

Fig. 369.

Natriumkarbonat vor. Was zunächst die möglichen Hydrate anlangt, so ist schon von Andreä[2]) festgestellt worden, dass ausser den Hydraten mit $10\,H_2O$, $7\,H_2O$ und $1\,H_2O$ andere nicht nachgewiesen werden können, und Ketner hat dies bestätigt. Diese Hydrate sind in der Folge mit Z_{10}, Z_7 und Z_1 bezeichnet. Von Z_7 hatte bereits Löwel[3]) gefunden, dass es in zwei Formen, α und β, auftreten kann, von denen er β als nicht stabil angesehen hatte. Die eingehendere Untersuchung ergab folgende Verhältnisse, die in Fig. 369 anschaulich gemacht sind, wo die verschiedenen Löslichkeitslinien mit den entsprechenden Bezeichnungen

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie 39, 641. 1902.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 241. 1891.
[3] Ann. chim. phys. (3) 33, 327. 1851 und 44, 327. 1855.

versehen sind. Die niedrigsten Linien geben, wie bekannt, die beständigen Formen an.

Hiernach ist bei niederen Temperaturen Z_{10}, bei höheren Z_1 beständig. Dazwischen, zwischen 31·9 und 35·1°, ist aber im Gegensatz zu Löwels Angaben $Z_{7\beta}$ beständig, während $Z_{7\alpha}$ im ganzen Gebiet unbeständig neben wässeriger Lösung ist[1]).

Somit giebt es zwei stabile Umwandlungspunkte, nämlich Z_{10}, $Z_{7\beta}$ bei 31·8° und $Z_{7\beta}$, Z_1 bei 34·1°. Ausserdem sind noch zwei im metastabilen Gebiete liegende Umwandlungspunkte vorzusehen, nämlich $Z_{7\alpha}$, Z_1

Fig. 370.

(in der Fig. 369 mit X bezeichnet) und Z_{10}, Z_1 (in der Figur nicht angegeben). Zwei weitere mögliche Umwandlungspunkte, nämlich Z_{10}, $Z_{7\alpha}$;

[1]) Zur Erklärung von Löwels Irrthum weist Ketner darauf hin, dass beim Abkühlen einer mit festem Z_1 in Berührung stehenden Lösung die Linie Z_1SR eingehalten wird; da $Z_{7\beta}$ sich unter der Lösung nicht freiwillig in Z_{10} verwandelt, so bleibt das Gebilde auf der Linie SR(L) und wird metastabil. Es scheidet sich somit $Z_{7\beta}$ aus den konzentrierteren Lösungen ab. Kühlt man weniger ab, so kann man auch auf der metastabilen Linie SX für Z_1 bleiben, und dann kann, aber schwieriger, hinter X das Salz $Z_{7\alpha}$ sich ausscheiden. Wird dagegen eine verdünntere Lösung abgekühlt, etwa der Linie AB entsprechend, neben der kein festes Z_1 befindlich ist, so geht die Flüssigkeit in die metastabilen Gebiete und dort tritt im allgemeinen nach dem bekannten Prinzip zuerst freiwillig die wenigst beständige Form, hier $Z_{7\alpha}$ auf.

Z_1, Z_7 [illegible]

[illegible]

In Fig. [illegible] sind etwas schematisch die Isothermen für die Temperatur [illegible] dargestellt; man erkennt alsbald die von Z, Z, Z und Z_1 ausgehenden Lösungskegel mit den zugehörigen Sättigungslinien.

Ferner sind aber noch zwei metastabile Kurven punktiert eingetragen. Die von W_7 ausgehende Linie ist die Fortsetzung des Lösungskegels Z_7 und stellt die Sättigungslinie des Salzes Z_7 in wässerigem Alkohol aller Stärken von Q_{71} bis zu reinem Wasser dar[1]. Beim Ausschluss von Z_1-Keimen lassen sich die Gebilde leicht herstellen. Ferner ist aber noch eine metastabile Linie mit dem Punkte α angegeben. Diese ist ein Ausdruck der Thatsache, dass man wässerige Sodalösungen durch Alkoholzusatz in zwei nicht mischbare Flüssigkeiten übergehen lassen kann. Es liegt also hier ein Zweiflüssigkeitsgebiet vor; dieses ist aber metastabil in Bezug auf Z_{10}, und wird daher beim Eintragen eines entsprechenden Keimes festes Hydrat Z_{10} ausscheiden, indem eine einzige Flüssigkeit nachbleibt. In α liegt der kritische Punkt, in welchem beide Flüssigkeiten gleich werden.

Da diese Linie oberhalb W_7 Q_{71} liegt, so sind die Zweiflüssigkeitsgebilde nicht nur instabil für Z_{10}, sondern auch für Z_7.

Bei steigender Temperatur nähern sich die beiden metastabilen Linien, und bei 21·5° berühren sie sich im kritischen Punkte. Steigt die Temperatur weiter, so tritt die Zweiflüssigkeitslinie durch die Sättigungslinie von Z_7 hindurch, und einige der Gebilde aus zwei nicht mischbaren Lösungen werden stabil gegen Z_7, während sie gegen Z_{10} metastabil bleiben.

Bei 27·7° endlich ist der kritische Punkt α bis zur Lösungslinie von Z_{10} vorgeschritten, Fig. 371.

Darüber hinaus werden die Zweiflüssigkeitsgebilde in zunehmendem

[1] In der Zeichnung ist bei $Q_{10,7}$ in der Linie W_7 $Q_{7,1}$ ein Knick angedeutet, der nicht vorhanden sein kann, vielmehr muss die Linie stetig verlaufen.

Umfange stabil; Fig. 372 stellt die Verhältnisse bei 29° dar. Wie man sieht, unterscheidet sich die Zeichnung von Fig. 370 nur durch das Erscheinen des stabilen Zweiflüssigkeitsgebietes $L_W \alpha L_A$, welches den Lösungskegel von Z_{10} spaltet. Im Dreieck $Z_{10} L_W L_A$ zerfällt das Gebilde in festes Z_{10} neben den konstanten Lösungen L_W und L_A, während die Phase Z_{10} in $L_W \alpha L_A$ fortfällt, und die Lösungen demgemäss von verschiedener Zusammensetzung sein können.

Weiteres Erwärmen bewirkt zunächst eine Verkürzung der Linie $L_A Q_{10,7}$, die bei 31·1° in einen Punkt zusammengeschrumpft ist. Infolgedessen sind die beiden Lösungen L_A und L_W nicht nur mit Z_{10}, sondern auch mit Z_7 im Gleichgewichte, und wir haben (mit Einrech-

Fig. 371.

nung der Dampfphase) einen nonvarianten oder Quintupelpunkt. Die durch den Durchschnittspunkt s der beiden Diagonalen gegebene Zusammensetzung hat die Eigentümlichkeit, dass sie die Möglichkeit der vollständigen Umwandlung der Phasenpaare $Z_{10} L_A$ und $Z_7 L_W$ in einander ergiebt; alle anderen Punkte des Vierecks $Z_7 Z_{10} L_W L_A$ lassen bei der Umwandlung einen Überschuss einer dritten Phase.

Die Steigerung der Temperatur über diesen nonvarianten Punkt wirkt in gleichem Sinne weiter. Die Folge davon ist, dass das Zweiflüssigkeitsgebiet nunmehr nicht den Lösungskegel Z_{10}, sondern den Lösungskegel Z_7 spaltet. Die Verhältnisse werden durch Fig. 371 dargestellt und bedürfen keiner besonderen Erläuterung.

Der Lösungskegel Z_{10} ist in Fig. 373 bereits sehr klein gew

Fig. 372.

Fig. 373.

bei 31·8° verschwindet er ganz, weil da die **Löslichkeit von Z_{10}** gleich geworden ist.

Weiterhin nähert sich der Punkt L_A dem Punkte $Q_{7,1}^{a}$ und fällt mit ihm bei 34·6° zusammen. Wir haben also wieder einen nonvarianten Punkt, in welchem zwei Flüssigkeiten mit zwei festen Phasen (hier Z_7

Fig. 374.

nd Z_1) im Gleichgewicht sind. Darüber hinaus tritt das Zweiflüssig-
in den Lösungskegel von Z_1 ein und spaltet diesen in zwei
Bis 68° bleiben die Verhältnisse so; darüber hin-
ungen gemacht worden.

Setzt man die beschriebenen Isothermen nach einer Temperaturaxe an einander, so erhält man Fig. 374, welche nach dem Gesagten verständlich sein wird.

Endlich sind für eine Anzahl von Lösungen die Dampfdrucke untersucht worden. Während bei einheitlichen Lösungsmitteln durch den Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes stets der Dampfdruck vermindert wird, können bei zusammengesetzten Lösungsmitteln alle denkbaren Fälle, nämlich Erhöhung, Verminderung und Konstanz eintreten, je nachdem die Zusammensetzung des Dampfes durch den aufgelösten Stoff beeinflusst wird. Und zwar lässt sich übersehen (S. 1021), dass wenn der feste Stoff keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Dampfes ausübt, die Dampfdruckverminderung den gewöhnlichen Lösungsgesetzen folgen wird. Der Sinn der Abweichung von diesem einfachsten Fall bei geänderter Dampfzusammensetzung wird dadurch bestimmt, ob der gebildete Dampf einer binären Flüssigkeit höheren oder niederen Dampfdruckes (verglichen mit dem „Lösungsmittel") angehört, und der erstgenannte Einfluss kann so weit gehen, dass er die normale Verminderung durch den festen Stoff überwiegt und so insgesamt eine Erhöhung des Dampfdruckes ergiebt.

Fig. 375.

Dies tritt nun in der That im vorliegenden Falle in solchen Lösungen ein, welche mehr als 0·05 Alkohol enthalten. Fig. 375 stellt die Beeinflussung des Siedepunktes (nicht des Dampfdruckes) wässerigen Alkohols durch zugefügtes Natriumkarbonat dar; die Alkoholgehalte sind in Prozenten den Kurven beigeschrieben. Wie man sieht, folgen auf die ansteigende Linie des reinen Wassers (0·0%) immer flachere, bis bei 21·3% der steilste Abfall erreicht wird. Dass dann wieder die Kurven

horizontaler werden, ist notwendig, da in reinem Alkohol wieder Siedepunktserhöhung eintreten muss, wenn die Kurve auch wegen der geringen Löslichkeit sehr kurz wird. Es sind somit hier und in allen ähnlichen Fällen zwei verschiedene gemengte „Lösungsmittel" vorhanden, bei welchen der Siedepunkt durch zugesetztes Salz gar nicht beeinflusst wird, bei denen somit die Kurven horizontal verlaufen. Die erzielbaren Erniedrigungen sind sehr erheblich; die beiden konstanten Lösungen, welche mit Z_1 im Gleichgewicht sind (L_W und L'_A in Fig. 373), sieden bei 81°. Da wässeriger Alkohol von 9·8%, der bei 91·4° siedet, noch durch Zusatz von wasserfreiem Natriumkarbonat die beiden Schichten

Fig. 376.

ergiebt, so liegt hier eine Temperaturerniedrigung von 10° vor. Doch erwies es sich als experimentell sehr schwierig, die richtige Siedetemperatur zu beobachten; gewöhnlich wurden Thermometerstände beobachtet, die um mehrere Zehntelgrade zu hoch waren.

118. **Untere kritische Punkte.** Während die bisher untersuchten Fälle sich auf die häufigere Erscheinung bezogen, dass bei steigender Temperatur die Flüssigkeiten in einander löslicher werden, hat P. A. Meerburg[1]) den entgegengesetzten Fall studiert. Als Flüssigkeitspaar mit dieser Eigenschaft wurde Triäthylamin-Wasser (S. 679) gewählt, und hierzu wurden verschiedene andere Flüssigkeiten als dritter Bestandteil gesetzt.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **40**, 641. 1902.

Die einfachsten Verhältnisse ergaben sich mit Alkohol als dritten Bestandteil. Dieser Stoff ist sowohl mit Wasser wie mit Triäthylamin in allen Verhältnissen mischbar; infolgedessen treten keine besonderen Gebiete auf und sein Einfluss reduziert sich darauf, dass er die beiden anderen Bestandteile in einander löslicher macht. Setzt man daher oberhalb 19°, wo diese ein Zweiflüssigkeitssystem bilden, Alkohol dazu, so werden die beiden Lösungen einander immer ähnlicher und gehen durch einen kritischen Punkt in eine homogene Lösung über.

Dieses Verhalten ist aus der räumlichen Darstellung Fig. 376 ersichtlich, die ohne weiteres verständlich ist. Das an die Ebene W (Wasser) Am (Amin) T (Temperatur) sich anlehnende Gewölbe umfasst die Zweiflüssigkeitsgebilde; $\alpha\beta$ ist die Linie der kritischen Punkte. Es ist ganz dasselbe Bild, wie es z. B. Wasser und Phenol mit Alkohol

Fig. 377.

Fig. 378.

giebt, nur dass das Gewölbe nach den niederen statt nach den höheren Temperaturen abschliesst.

Etwas verwickelter werden die Erscheinungen, wenn man als dritten Bestandteil eine Flüssigkeit wählt, welche mit Wasser nur teilweise mischbar ist. Dann entstehen zwei Zweiflüssigkeitsgebiete, die sich auf verschiedene Weise beeinflussen können. Zunächst sei das Verhalten von Triäthylamin-Wasser mit Äther dargestellt.

Zunächst bildet hier das Wasser leicht die feste Phase Eis, neben welchem bei hinreichend niedriger Temperatur nur homogene Lösungen auftreten. Fig. 377 stellt die Verhältnisse bei etwa — 10° dar. Neben E setzt die Lösungslinie des Eises in sehr wenig wasserhaltigem Äther an, und durch Vermehrung des Amins gelangt man schliesslich an die Grenze WAm, das Gleichgewicht flüssigen, wasserhaltigen Amins mit Eis.

Erhöht man die Temperatur, so wird das Eis löslicher, d. h. d

Flüssigkeit wird wasserreicher und es beginnt sich die unvollkommene Löslichkeit Äther-Wasser geltend zu machen, indem die Grenzlinie nach W vorrückt und gleichzeitig ihr in Fig. 378 bereits angedeuteter Inflexionspunkt immer ausgeprägter wird. Bei — 5·5° spaltet die flüssige Phase sich in zwei nicht mischbare Anteile. Hiernach entsteht bei etwas höherer Temperatur ein Gebiet mit zwei flüssigen Phasen und teilt den Lösungskegel des Eises in zwei getrennte Stücke. Fig. 378 stellt die Isothermen bei — 4·5° dar. Von W geht zunächst der grosse Lösungskegel nach E (Äther); N stellt die Zusammensetzung der Lösung von Wasser in Äther dar, die bei dieser Temperatur mit Eis im Gleichgewicht ist. Setzt man Triäthylamin zu, so wird die Lösung langsam reicher an Wasser. Bei L_e spaltet sich eine zweite, wasserreiche flüssige Phase L_w ab, und es bildet sich ein enges Feld $W L_e L_w$ aus, in welchem Eis mit den beiden konstanten Lösungen L_e und L_w im Gleichgewicht ist. In L_w verschwindet die Lösung L_e und es stellt sich eine Gleichgewichtslinie Eis-Triäthylaminlösung her, die bei M endet, wo die letztere Lösung keinen Äther mehr, sondern nur Wasser enthält.

Wird aber zu dem Gebilde aus Eis und den beiden konstanten Lösungen L_w und L_e mehr Triäthylamin gesetzt, so gelangt man in das Gebiet $L_w \alpha L_e$, in welchem kein festes Eis mehr vorhanden ist, sondern zwei veränderliche flüssige Phasen im Gleichgewicht stehen. In α ist der kritische Punkt, wo sich die beiden Zweige der letzteren vereinigen.

Fig. 379.

Lösungen, die noch mehr Triäthylamin enthalten, sind homogen.

Wird die Temperatur erhöht, so verkleinert sich der Lösungskegel des Eises, und die Punkte L_e und L_w nähern sich der Seite WE; bei — 3·8° fallen sie gleichzeitig in sie hinein, denn dies ist die Temperatur, bei welcher Eis, wässeriger Äther und ätherhaltiges Wasser mit einander im Gleichgewicht sind. Oberhalb dieser Temperatur nehmen die Isothermen die Gestalt Fig. 379 an. Hier ist WMN das Gleichgewichtsgebiet mit festem Eise, verdünnter wässeriger Lösung von Äther einerseits, von Triäthylamin andererseits, sowie von Gemengen beider. Unabhängig hiervon ist das Zweiflüssigkeitsfeld $L_w \alpha L_e$; Äther und Wasser

werden durch Triäthylamin in einander immer löslicher gemacht, bis bei a der kritische Punkt erreicht wird.

In Fig. 380 sind diese Verhältnisse schematisch im Raume dargestellt, indem die Temperaturen nach hinten (oben) fallend angenommen

Fig. 380.

worden sind. ABC ist die Sättigungslinie der beiden flüssigen Phasen Amin-Wasser; FH die Sättigungslinie Eis-wässeriges Amin; hiernach sind die übrigen Linien leicht zu deuten.

Eine dritte Reihe von Versuchen wurde mit Phenol als drittem Stoff ausgeführt. Dieses mischt sich mit Trimethylamin in allen Verhältnissen;

mit Wasser giebt es einen oberen kritischen Punkt. Ausserdem besteht es über ein ziemlich weites Gebiet im festen Zustande.

Beginnt man mit Temperaturen, die erheblich unter 0° liegen, so hat man zwei feste Phasen, Eis und festes Phenol; daneben besteht überall nur eine flüssige Phase. Die entsprechenden Isothermen sind in Fig. 381 (für — 6°) dargestellt: von W geht der Lösungskegel des Eises, von Ph der des Phenols aus. Im Dreieck WPhP sind diese beiden

Fig. 381.

Fig. 382.

mit der konstanten Lösung P im Gleichgewicht; PT ist die Sättigungslinie für Eis, PR die für festes Phenol.

Erhöht man die Temperatur auf — 4·6°, so beginnt sich in den mit Eis gesättigten Lösungen eine Trennung in zwei Schichten zu zeigen, und bei etwa 3·5° hat man Fig. 382. Der Lösungskegel des Eises ist gespalten, und es ist das Zweiflüssigkeitsgebiet ABp mit dem kritischen Punkte p entstanden. Die Erscheinung ist der beim Äther ganz ähnlich, wie aus dem Vergleich mit Fig. 378 unmittelbar ersichtlich wird.

Fig. 383.

Bei weiterer Temperaturerhöhung nähern sich die Punkte B und D, so dass dieser Teil vom Lösungskegel des Eises kleiner wird; bei — 2·7° fallen beide Punkte auf einander, und wir haben Fig. 383. Das

vierseitige Feld WABPh stellt (mit Einschluss der Dampfphase) einen nonvarianten Punkt dar, in welchem die Phasen: Eis, festes Phenol und die beiden nicht mischbaren Lösungen A und B mit einander im Gleichgewicht sind.

Wird die Temperatur weiter gesteigert, so tritt das Gebiet der beiden flüssigen Phasen in den Lösungskegel des Phenols hinein, Fig. 384, der nun seinerseits gespalten wird, während der des Eises zusammenhängend geworden ist.

Bei — 0·9° fällt der Punkt s in die Seite WPh, Fig. 385, denn dies ist die kryohydratische Temperatur des Phenols. Darüber zieht sich der Lösungskegel des Eises immer enger auf W zurück, um bei 6° zu verschwinden.

Fig. 384.

Fig. 385.

Weiterhin nähern sich die beiden Punkte A und B der Seite WPh, um bei + 1·5° gleichzeitig in sie einzutreten. Dies ist nämlich die Temperatur, bei welcher festes Phenol mit den beiden flüssigen Phasen, die es mit Wasser bildet, im Gleichgewicht ist. Die Isotherme besteht von hier ab nur noch aus der Grenzlinie ApB der Zweiflüssigkeitsgebilde Wasser-Phenol, die durch Aminzusatz gegenseitig löslicher gemacht werden, und dem zusammenhängenden Reste des Lösungskegels des festen Phenols, der bei dessen Schmelzpunkt 43° verschwindet. Weiterhin verschwindet auch das Zweiflüssigkeitsgebiet bei 68°, dem kritischen Punkte Phenol-Wasser.

Inzwischen ist aber bei 18·7° an der Seite WAm der untere kritische Punkt Trimethylamin-Wasser aufgetreten, der sich bei steigender Temperatur schnell zu einem nach oben offenen, umgekehrten Gewölbe erweitert. Bei einer noch nicht bestimmten, unterhalb 57° liegenden Temperatur kommt dies Gewölbe mit dem vorher erwähnten aufrechten

an der Seite WPh zum Durchschnitt, und damit erstreckt sich das Gebiet der zwei flüssigen Phasen von der Seite WPh bis zur Seite WAm ohne Unterbrechung als ein Querband, entsprechend Fig. 263, o (S. 1032). Bei 68°, dem kritischen Punkte des Phenols, löst sich dieses Querband von der Seite WPh ab und es bleibt nur das von WAm ausgehende Gebiet der Gleichgewichte zweier nicht mischbarer Lösungen übrig.

Fig. 386 stellt die Isothermen bei 10°, Fig. 387 die bei 57° und Fig. 388 die bei 75° dar, deren Deutung nach dem Gesagten leicht verständlich ist.

119. **Dampfdrucke.** Das experimentelle Studium der Dampfdrucke ternärer Gemenge ist von Schreinemakers[1]) im Jahre 1900 begonnen

Fig. 386. Fig. 387. Fig. 388.

worden. Die erste Mitteilung enthält kurze Angaben über die Kombination Wasser, Phenol, Anilin und das Ergebnis lässt sich aus Fig. 389 ablesen. Hier sind $a_1 b_1$ und $a_2 b_2$ die beiden Grenzlinien des Zweiflüssigkeitsgebietes bei 57·3°. Da ein jedes Paar entsprechender Flüssigkeiten gleichen Dampf aussendet, so giebt eine einfache dritte Linie die Zusammensetzung der entsprechenden Dämpfe an; sie ist durch ab dargestellt. Es gehören somit stets drei Punkte zusammen, von denen je einer auf einer der drei Linien liegt; in Fig. 389 sind mit $c\,c_1\,c_2$ die Zusammensetzungen der drei koëxistenten Phasen (zwei Flüssigkeiten und Dampf) bezeichnet.

Fig. 389.

Weitere Arbeiten sind dann in den folgenden Jahren[2]) erschienen, deren theoretischer Teil oben benutzt worden ist. Die experimentellen Arbeiten befinden sich noch in der Entwicklung, so dass eine zusammenfassende Darstellung verfrüht wäre.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 477. 1900.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 257, 413, 710. 1901. — **37**, 129. 1901. — **38**, 227. 1901. — **40**, 440. 1902.

Autoren-Register.

Sach-Register.

F.

G.

H.

(I) J.

K.

L.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Druckfehler und Verbesserungen.

Seite 129 Zeile 14, 16 v. o. und 8 v. u. statt dm_1 lies: dm_2.

„ 132 „ 8 v. o. statt $\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,\, m} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t,\, p,\, m}$ lies: $\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,\, m_1,\, m_2} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t,\, p,\, m_2}$.

„ 223 „ 17 v. o. statt + Sn··· lies: Sn····.

„ 223 „ 19 v. o. statt Stanniion lies: Stannoion.

„ 230 „ 9 v. o. statt k(A−x) B−x) lies: k(A−x) (B−x).

„ 231 „ 10 v. o. statt $= (A-x)^3$ lies: $k(A-x)^3$.

„ 231 „ 11 v. o. statt $= (A-x)^3$ lies: $k(A-x)^3$.

„ 232 „ 1 v. o. statt erster lies: n-ter.

„ 232 „ 9 v. u. ist der Satz zu lesen: Bei Vorgängen erster Ordnung wird der Geschwindigkeitsfaktor gleich Eins und ist also unabhängig von der Konzentration.

„ 242 „ 7 v. o. statt Cl^3 lies: $CHCl^3$.

„ 280 „ 11 v. o. statt $\frac{K_{12}}{K_{13}} = x$ lies: $\frac{K_{12}}{K_{13}} = \varkappa$.

„ 290 „ 12 v. u. statt $-\frac{\gamma}{x-1}$ lies: $-\frac{\gamma}{\varkappa-1}$.

„ 303 „ 21 v. o. statt n−1 lies: n+1.

„ 308 „ 8 v. o. statt $(n\,dlup_2 - m\,dlup_2)$ lies: $(n\,dlup_2 - m\,dlup_1)$.

„ 312 „ 8 v. o. vor T−dT einschalten T und.

„ 313 „ 7 v. o. statt Uwandlung lies: Umwandlung.

„ 314 „ 11 v. u. statt also um $(C_a - C_e)$ lies: T also um $(C_a - C_e)$ T.

„ 316 „ 8 v. o. statt Fig. 8 lies: Fig. 7.

„ 320 „ 8 v. o. statt Wanklin lies: Wanklyn.

„ 323 „ 7 und 8 v. o. statt $Me^{-\frac{\alpha}{\tau}}$ lies: $Me^{-\frac{\alpha}{T}}$.

„ 328 „ 14 v. u. statt Luft lies: Stickstoff.

„ 329 „ 6 v. o. statt beiderlei lies: in beiderlei.

„ 351 „ 18 v. u. statt dp lies: dlup.

„ 438 „ 17 v. u. statt 4·596 lies: 4·569.

„ 749 und 750 ist überall statt Gernez zu lesen Lecocq de Boisbaudran.

„ 1005 Zeile 13 v. o. statt Dampfdruck lies: Dampf.

„ 1116 „ 12 v. o. statt Veränderung lies: Verdrängung.